

ACTA GEOLOGICA

(REM CRYSTALLOGRAPHICAM, MINERALOGICAM, PETROGRAPHICAM,
GEOCHIMICAM, GEOPHYSICAM PALAEONTOLOGICAMQUE INCLUDENTIA)

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

REDIGIT

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

TOMUS V

FASCICULI 3—4



1958

ACTA GEOLOGICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADEÉMIA FÖLDTANI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG ÉS KIADÓHIVATAL: BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY UTCA 21.

Az *Acta Geologica* német, angol, francia és orosz nyelven közöl értekezéseket a földtan és rokon tudományok köréből.

Az *Acta Geologica* változó terjedelmű füzetekben jelenik meg: több füzet alkot évenként egy kötetet.

A közlésre szánt kéziratok a következő címre küldendők:

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi és kiadóhivatali levelezés.

Az *Acta Geologica* előfizetési ára kötetenként belföldre 80 forint, külföldre 110 forint. Megrendelhető a belföld számára az Akadémiai Kiadónál (Budapest, V., Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-44), a külföld számára pedig a „Kultúra” Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Bankszámla 43-790-057-181 sz.) vagy annak külföldi képviselőinél, bizománycsínál.

Die *Acta Geologica* veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der geologischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die *Acta Geologica* erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden jährlich einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind an folgende Adresse zu senden:

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion und den Verlag bestimmte Korrespondenz zu senden.

Abonnementspreis pro Band: 110 Forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultura« (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Bankkonto Nr. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

INDEX

Tomus V

- BÁRDOSY, GY.: The Geochemistry of Hungarian Bauxites, Part I. — Geochemie der ungarischen Bauxite I. — Геохимия бокситов Венгрии, I 103
- BÁRDOSY, GY.: The Geochemistry of Hungarian Bauxites, Part II. — Geochemie der ungarischen Bauxite II. — Геохимия бокситов Венгрии, II. 255
- BISZTRICSÁNY, E.—CSOMOR, D.: Microseismical Evaluation of the Earthquake of January 12, 1956, and the Crustal Structure of the Hungarian Basin — Mikroseismische Bearbeitung des Erdbebens vom 12. Januar 1956 und die Struktur der Erdkruste im Gebiete des Ungarischen Beckens — Микросейсмическая обработка землетрясения 12 января 1956 г. и строение коры Венгерского бассейна 235
- BOLDIZSÁR, T.: Geothermic Investigations in the Hungarian Plain — Geothermische Untersuchungen in der Grossen Ungarischen Tiefebene — Геотермические исследования на Большой Венгерской Низменности 245
- CSAJÁGHY, G.—EMSZT, M.—SZEPESI, K.: The Chemical Composition of Montmorillonite — Chemische Zusammensetzung des Montmorillonits — Химический состав монтмориillonита 157
- ERDÉLYI, J.—KOBLENCZ, V.—TOLNAY, V.: Über Hydroparagonit, ein neues Glimmermineral, sowie über seine Beziehungen zum Hydromuskovit, Natronillit und Brammallit — Hydroparagonite, a New Mica Mineral and its Relations to Hydromuscovite, Natronillite and Brammallite — О новом слюдяном минерале гидропарогоните, а также о его отношениях с гидромусковитом, натрониллитом и браммаллитом 169
- FÖLDVÁRI, A.: "Hydroaerolitic" Rocks in the Quaternary Deposits of Hungary — Hydroaerolitische Gesteine im ungarischen Quartär — Гидроаэролитические горные породы в четвертичных отложениях Венгрии 287
- FÖLDVÁRI-VOGL, M.: The Role of Differential Thermal Analysis in Mineralogy and Geological Prospecting — Rolle der Differential-Thermoanalyse in der Mineralogie und in der geologischen Schürfung nach mineralischen Rohstoffen — Роль дифференциально-термического анализа в минералогии и в геологической разведке на минеральные сырья 3
- FÖLDVÁRI-VOGL, M.—KLIBURSKY, B.: Essai sur la détermination des chaleurs de dissociation des minéraux — Versuch der Bestimmung der Zersetzungswärme von Mineralen — Попытка определения теплоты разложения минералов 187
- GRASSELLY, GY.: Die Veränderlichkeit der Komplex-Anionenpotentiale in anisodesmischen und mesodesmischen Strukturen — Variability of the Complex Anionic Potential in Anisodesmic and Mesodesmic Structures — Изменчивость комплексного анионного потенциала в анизодесмических и мезодесмических структурах 293
- KLIBURSKY, B.: Die physikalischen Grundlagen der geochemischen Potentialberechnung — Physical Bases of the Geochemical Potential Computations — Физические основы вычисления геохимического потенциала 313
- KRIVÁN, P.: Tundrenerscheinungen mit Eislinsen und Eisblättrigkeit in Ungarn — Tundra Phenomena with Ice Lenses and Ice Foliation in Hungary — Тундровые явления с линзами и полосами льда в Венгрии 323

OVCINNIKOV, L. N. : Experimental Study of the Processes of Ore Genesis — Experimentale Untersuchung der Erzbildungsprozesse — Экспериментальное изучение процессов рудообразования	337
SZÁDECZKY-KARDOSS, E. : Bemerkungen zu einer Arbeit von F. Leutwein und K. Doerffel — Comments on a Paper by F. Leutwein and K. Doerffel — Примечания к одной из работ Ф. Лейтвейна и К. Дёрффеля	359
SZÁDECZKY-KARDOSS, E. : Hydrated Ionic Radii and Hydrothermal Ore Genesis from the Point of View of the Geochemical Potentials	351
SZÁDECZKY-KARDOSS, E. : On the Petrology of Volcanic Rocks and the Interaction of Magma and Water — Über die Petrologie der Vulkanite und die Wechselwirkung von Magma und Wasser — О петрологии вулканических пород и о взаимодействии магмы и воды	197
VENDEL, M. : Die Substituierbarkeit der Ionen und Atome von geochemischem Gesichtspunkte aus II. — The Replaceability of Ions and Atoms from the Geochemical Point of View, Part II. — Замещаемость ионов и атомов с точки зрения геохимии, II.	381
ZYKA, V. : Die Rolle der Ölfeldwässer bei der Akkumulation und Verteilung der chemischen Elemente — Role of Oil Field Waters in the Accumulation and Distribution of Chemical Elements — Роль нефтяных вод в процессах аккумуляции и рассеяния химических элементов	435

THE GEOCHEMISTRY OF HUNGARIAN BAUXITES

PART II

THE VARIATION OF THE MAIN ELEMENTS OF BAUXITE

By

GY. BÁRDOSY

HUNGARIAN GEOLOGICAL INSTITUTE, BUDAPEST

In a previous paper the author has studied the quantity relations of the main elements of Hungarian bauxite. In the present paper the variations of the distribution of the main elements have been treated.

To determine the interrelation of the main elements, a two-variable correlation reckoning was carried out on 83,620 pairs of analysis values. It has been found that, as related to the variations of alumina content, the variations of the rest of the main components split up into three sections, the first one being connected with pre-bauxitization processes, the second one with bauxitization itself and the third one with processes subsequent to bauxitization.

Subsequently, the author has studied the variations of the main elements in function of the distance of the sample from bedrock and cover. In the course of this work, 87,405 pairs of analysis values were subjected to correlation reckoning. It was established that, on the hand of the variations of the main elements, several characteristic locality types may be distinguished. From the nature of the variations mentioned interesting inferences could be drawn as to the nature of the bauxitization process.

Finally, on the basis of correlation reckoning, the interrelation of the percentages of the main elements and the thickness of the bauxite body was determined.

The results of the investigations above described have shown that in Hungarian bauxite Al, Fe and Ti form a geochemically coherent group. Their enrichment and leaching shows a more or less parallel trend. The behaviour of silica is, on the other hand, opposite to that of the members of this group. The amount of combined water in bauxite is to some extent independent of the variation of the rest of the main elements. Its variations are mainly governed by the oxidative or reductive properties of the environment.

In Part I. of this paper we have determined the percentual distribution of the main elements of bauxite and analyzed this distribution from different points of view[4.] In the following we will investigate the laws governing the changes in the distribution of the main elements.

Investigation into this complex of problems is especially justified in the case of bauxite, for, as it is widely known, of all our sedimentary rocks bauxite has the most capriciously variable chemical composition.

1. Interdependence of the main elements

The interrelations of the main elements are studied by the method of correlation calculus used in mathematical statistics. This method permits the precise processing on uniform principles of the huge analysis material. The pertinent methodological problems of correlation calculus were treated in a separate paper [3].

The correlation computation carried out has involved 20,905 five component routine analyses, grouped into 83.620 pairs.

Aluminium being the most important element of bauxite, it was chosen as the basis to which all other constituents were related by a two-variable correlation reckoning.

a) *Interdependence of Al_2O_3 and SiO_2*

The interdependence named may be best characterized by determining the average SiO_2 percentage belonging to every one-per-cent interval of the

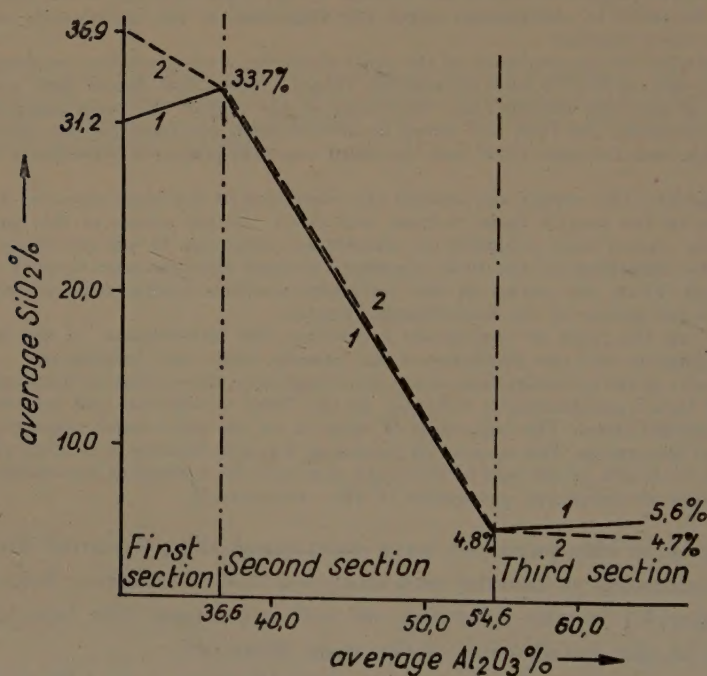


Fig. 1

Al_2O_3 percentage scale. The computations by which these relations were determined are given in separate correlation tables.

The average results of the correlation reckoning were represented in rectangular coordinates. The values of Al_2O_3 percentage were plotted on the horizontal axis, the corresponding values of SiO_2 percentage on the vertical axis.

The course of the SiO_2 graphs of the analyzed occurrences is summarized in the average graph of Fig. 1. The diagram is divided into three sections of

sharply diverging character. In the first one there is no unequivocal correlation between the percentages of Al_2O_3 and SiO_2 . In the second section the SiO_2 content rapidly decreases with the increase of the Al_2O_3 content. Finally, in the third section there is an enrichment of SiO_2 with increasing alumina content on most of the occurrences, while some are characterized by a slight decrease of the SiO_2 content (Table I).

The first section reaches from the lowest extremes of alumina content to an alumina content of 36,6 per cent on the average. This limit practically coincides with the clayey bauxite-bauxitic clay boundary (36,7 per cent). This is one of the most cogent reasons for the delimitation of rock types as suggested in [4] (25 per cent of free Al_2O_3 or a silica ratio of 1,14). The positions of the first-to-second section limit found at the individual occurrences are not much different from the above given average: the right-hand extreme is at 39,5 per cent (Izamajor), the left-hand one at 33,5 per cent (Dorottya-Szárhegy) Al_2O_3 .

In the first section the silica content has exhibited a decreasing trend in 8, an increasing one in 7 of the occurrences. The rates of both decrease and increase have been rather low: an average of + 0,49 per cent increase and - 0,35 per cent decrease respectively of SiO_2 per one per cent increase of alumina content.

The lower limit of the second section is given by the above mentioned alumina percentage of 36,6. Its upper limit lies on the average at 54,6 per cent. On the individual occurrences a maximum limit of 59,5 per cent (Bagolyhegy) and a minimum of 48,5 per cent (Malomvölgy and Dorottya-Szárhegy) has been found. The limit is generally lower with the occurrences of greater combined water (trihydrate) content (Darvastó, Félix II., Dorottya-Szárhegy, Malomvölgy, Kincses-József, Rákhegy, Nagyegyháza, Óbarok-Ujbarok; 48,5 to 55,5 per cent.). In those of smaller combined water content (monohydratic composition) the upper limit of the second section is between 55,5 and 59,5 per cent (Izamajor, Táncsics II, Dült-Nyires, Cseres, Tormás-kut, Városlőd, Bagolyhegy, Nagyarsány).

In the second section there is a particularly close relation between the variation of the two constituents: within this section, the average SiO_2 content decreases from 33,7 per cent to 4,8 per cent. One per cent increase in alumina content is equivalent to an average of 1,62 per cent decrease in SiO_2 . The greatest rate of decrease of SiO_2 has been found at the Malomvölgy occurrence (2,26 per cent), the smallest one at Bagolyhegy (1,19 per cent). In general, decrease is more rapid with trihydratic occurrences (1,77 per cent on the average) than with monohydratic ones (1,43 per cent).

The third section extends from the upper limit of the second section to the upper extremes of alumina content. In this section the rapid decrease of silica content prevails no more. In six of the occurrences the decrease goes

Table I
The correlation of Al_2O_3 and SiO_2 content in bauxite

Occurrence	Variation of SiO_2 in first section %	Border value of first and second sections Al_2O_3 %	Variation of SiO_2 in second section %	Border value of second and third sections Al_2O_3 %	Variations of SiO_2 in third section %	Frequency distribution of bauxite in		
						first %	second sections %	third %
Nyírád: Darvató	+0,21	35,5	-1,96	51,5	+0,05	8,3	54,1	37,6
Nyírád: Deák-hegy	-0,02	36,5	-1,51	57,5	+0,28	6,7	54,8	38,5
Nyírád: Táncsics II.	+0,46	36,5	-1,56	56,5	+0,30	14,1	69,4	16,5
Nyírád: Izamajor	+0,13	39,5	-1,64	58,5	+0,20	12,7	74,9	12,4
Szóc: Félix II.	-0,08	34,5	-1,60	52,5	-0,02	4,5	89,1	6,4
Szóc: Dorottya-Szárhegy ..	-0,08	33,5	-1,93	48,5	+0,32	4,5	77,5	18,0
Szóc: Malomvölgy	-0,91	36,5	-2,26	48,5	+0,16	15,5	66,1	18,4
Halimba: Tormáskút	+0,46	35,5	-1,26	58,5	+0,25	1,8	90,3	7,9
Városlőd: Öreghegy	-0,30	36,5	-1,39	56,5	-0,21	12,3	75,1	12,6
Iszkaszentgyörgy: Kincses-József	+0,90	37,5	-1,70	53,5	+0,39	2,8	70,4	26,8
Iszkaszentgyörgy: Rákhegy	+0,50	35,5	-1,85	52,5	+0,04	1,0	34,2	64,8
Gánt: Bagolyhegy	-0,58	36,5	-1,19	59,5	-0,15	0,8	94,8	4,4
Nagyegyháza	+0,80	36,5	-1,45	54,5	-0,20	15,3	80,1	4,6
Óbarok-Újbarok-Vázsony psz.	-0,19	38,5	-1,43	55,5	-0,10	20,6	70,8	8,6
Nagyharsány	-0,60	39,5	-1,81	55,5	-0,56	10,1	23,0	66,9

on at a much reduced rate (Félix—II, Városlőd, Bagolyhegy, Nagyegyháza, Óbarok-Ujbarok, Nagyharsány), one per cent increase of alumina content being equivalent to a 0,02—0,56 per cent decrease in silica content. On the other hand, the rest of the occurrences features a slow increase of silica content. The rate of increase is none too high: 0,04 to 0,39 per cent of silica per one per cent of alumina.

The formation of so sharply defined sections of differing character by one and the same geochemical process is unimaginable. In our opinion the first section comprises those parts of the bauxite body which were hardly or not at all touched by the bauxitization process in the narrower sense. That is why the rock of the first section consists in its entirety of bauxitic clay.

The second section comprises the part of the bauxite series that has undergone more or less intense bauxitization. The process has in different parts of the bauxite body attained different stadia. This explains the differing concentrations of alumina, connected with decreasing concentrations of silica. In the course of bauxitization, the relative accumulation of alumina has clearly been made possible by the decrease (selective leaching) of the silica content. This is indicated by the close, almost function-like correlation of the two components.

Finally, the third section contains bauxites in which the bauxitization process has been completed. In these the further accumulation of alumina has — as will be shown — taken place at the expense of iron oxide rather than silica. In our opinion this phenomenon has to be interpreted by secondary processes subsequent to and not identical with bauxitization. The small-scale increase of silica content in some of the occurrences is indicative of a process of secondary resilification. On the other hand, a small-scale leaching of alumina in the course of secondary processes, involving a relative accumulation of silica, is also imaginable.

From the geochemical point of view it is essential to know how the bauxite of an occurrence is distributed among the three sections. For this reason we have constructed the frequency polygons of alumina content and joined them to the correlation graphs. Out of the data of the polygons we have computed the percentual shares of the individual sections. The pertinent data are likewise listed in Table I.

The second section covers the bulk, namely 55 to 95 per cent, of the bauxite body. The sole exceptions are the Rákhegy and Nagyharsány occurrences, with percentages of 34,2 and 23,0 respectively. Leaving these out of consideration, we may state that the second section characterized by the bauxitization process is most characteristic of our bauxites.

The percentage of the first section is rather variable. In a number of localities it has insignificant values of 0,8 to 8,3 (Darvastó, Dült-Nyires,

Félix-II, Dorottya-Szárhegy, Tormáskút, Kincses-József, Rákhegy, Bagolyhegy). In the rest it occupies a percentage of 12 to 21.

In general, 8 to 40 per cent of the bauxite body belong to the third section. The importance of this section is due to the fact that it informs us on the extension of secondary processes. These must have been most intense with the Nagyharsány and Rákhegy occurrences, where the third section comprises 66,9 and 64,8 per cent respectively of the bauxite body. Their least intensity occurs in connection with the Bagolyhegy occurrence, with a frequency of no more than 4,4 per cent in the third section.

b) Interdependence of Al_2O_3 and Fe_2O_3 content

The interdependence mentioned in the title has been studied by a correlation reckoning similar to the one described in the foregoing chapter. Out

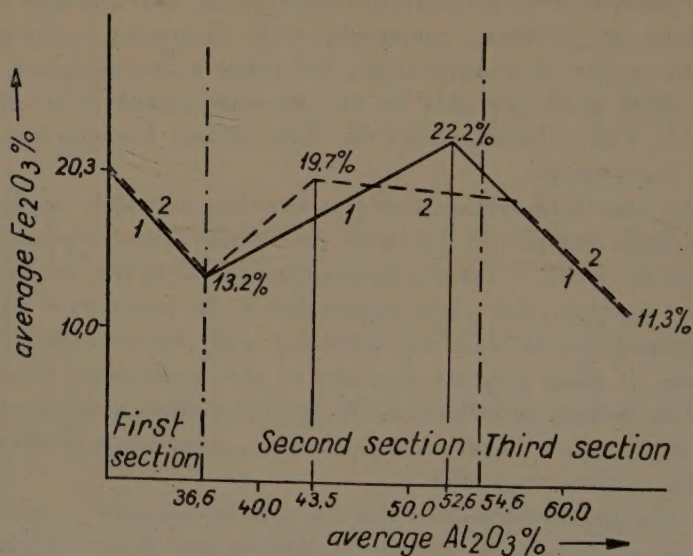


Fig. 2

of the data of the correlation tables we have constructed correlation graphs. The graphs of resembling character were condensed into the type graphs seen in Fig. 2.

Graph 1. represents the bulk of the occurrences. It is, similarly to the silica graph, subdivided into three sections; the limit of the first one of these coincides with the first section of the silica diagram. In this section the iron content is inversely proportional to alumina content. This inverse relation passes over at the limit of the second section into a direct one; and the diagram reaches a peak some per cents below the third section limit for silica.

From this point on there is another interval of inverse proportionality (third section).

Table II
Correlation of Al_2O_3 and Fe_2O_3 content in bauxite

Occurrence	Variation of Fe_2O_3 in first section %	Border value of first and second sections Al_2O_3 %	Variation of Fe_2O_3 in second section %	Border value of second and third sections Al_2O_3 %	Variation of Fe_2O_3 in third section %
Nyirád: Darvastó	-1,28	35,5	+0,71	51,5	-0,79
Nyirád: Dült-Nyíres	-0,80	36,5	+0,57	57,5	-1,90
Nyirád: Táncsics II.	-1,54	36,5	+0,67	54,5	-1,28
Nyirád: Izamajor	-1,32	39,5	+0,88	56,5	-1,40
Szőc: Félix II.	-0,88	34,5	+0,37	48,5	-0,58
Szőc: Dorottya-Szárhegy	-1,12	33,5	+0,34	48,5	-1,33
Szőc: Malomvölgy	-0,40	36,5	+0,52	48,5	-1,72
Halimba: Tormáskút	-1,46	35,5	+0,53	52,5	-0,98
Városlőd: Öreghegy	-0,80	36,5	+0,40	53,5	-0,97
Iszkaszentgyörgy: Kincses-József	-2,20	37,5	+0,30	52,5	-0,59
Iszkaszentgyörgy: Rákhegy	-1,35	35,5	+0,52	52,5	-0,91
Gánt: Bagolyhegy	-0,66	36,5	44,5	59,5	-0,82
			+0,66-0,13		
Nagyegyháza	-1,30	38,5	43,5	54,5	-0,52
			+1,42-0,22		
Óbarok—Újbarok—Vázsony psz.	-0,86	38,5	42,5	55,5	-0,80
			+1,50-0,05		
Nagyharsány	-0,57	39,5	+0,84	54,5	-0,54

The data characteristic of these three sections have been compiled in Table II, the structure of which is entirely analogous to that of Table I for SiO_2 .

In the first section the decrease of iron content is quite rapid, with an average decrease of -1,1 per cent of Fe_2O_3 per one per cent increase in alumina.

This decrease occurs in all the localities without exception; it may be therefore considered to be of overall validity. It is most interesting that the turning point of the inverse and direct relation between iron and alumina should coincide with the first-to-second section limit of silica (36,7 per cent of alumina). It is at this point that iron content features a local minimum with an average Fe_2O_3 content of 13,2 per cent.

From here on, ferric oxide content shows an average increase of +0,55 per cent, per one per cent increase of alumina. This increase goes on steadily to an average alumina content of 52,6 per cent, where iron content attains a maximum of 22,2 per cent on the average.

It has to be stated, however, that somewhat different conditions prevail in the occurrences Bagolyhegy, Óbarok—Újbarok and Nagyegyháza, as summarized in Graph 2 of Fig. 2. In these occurrences the iron content shows a rapid increase from the section limit up to an alumina content of 42 to 44 per cent. From here on there is a hardly perceptible decrease (0,03 to 0,22 per cent per

one per cent increase of alumina) up to the upper limit of the second section. The fact that the three occurrences mentioned are situated in each other's close vicinity can hardly be considered accidental.

On the hand of the iron content the limit between the third and second section comes to lie at 52,6 per cent of alumina content. This value is 2 per cent less than the one obtained from silica (54,6 per cent). In the third section there is a decrease of ferric oxide content amounting to 1,07 per cent on the average per one per cent increase of alumina. This decrease goes on to the upper extremes of alumina content. At the upper limit iron content has an over-all minimum with an Fe_2O_3 percentage of 11,3.

As a final result, our investigation has revealed the remarkable fact that there exist two kinds of iron-rich as well as two kinds of iron-poor bauxite in the Hungarian occurrences.

The characteristic iron-poor bauxites are connected with alumina percentages of 34 to 38 and 60 to 70 respectively. At the same time, most of iron-rich bauxite occurs together with 25 to 32 and 48 to 55 per cent respectively of alumina.

The decrease of alumina content in the first section is explained by assuming the precipitation of primary bauxitic clay to have taken place in an acidic medium whose p_{H} was, however, steadily increasing. Considering that in an acidic medium $\text{Fe}(\text{OH})_3$ is precipitated first ($p_{\text{H}} = 2,2$) and $\text{Al}(\text{OH})_3$ only later on ($p_{\text{H}} = 3,8$), it is comprehensible that at the beginning of precipitation an iron-rich but alumina-poor clay should have been formed (coagulated). With the increase of p_{H} there has been a parallel enrichment of Al and a relative decrease of the iron content.

After the beginnings of bauxitization, *i. e.* in the second section, there occurs a parallel enrichment of iron and alumina. This parallel increase of alumina and iron content, characteristic of bauxite formation, has most probably taken place at the expense of silica ; so that it is a relative enrichment due to the leaching of silica rather than an accumulation in the stricter sense. This common enrichment has most probably occurred around a p_{H} of 7 to 9 (weakly basic). The secondary processes subsequent to the completion of the bauxitization process have led to the partial re-solution and leaching of the accumulated iron. The third section is characterized by this secondary iron loss, indicated by an unequivocal decrease of the iron content in each of the occurrences. The intensity of the secondary iron-leaching processes was variable according to local circumstances. In places where they have been most intense, the iron loss was also extended to the upper part of the second section. Consequently, in these occurrences there are bauxites having suffered leaching of iron prior to the conclusion of the processes of bauxitization and/or silica leaching. — We consider the main factor in iron loss to have been the oxidation of pyritic bauxite.

c) *Interdependence of the alumina and combined water content*

The correlation graphs computed for combined water may be condensed into two type graphs (Fig. 3).

To the first one belong the occurrences of monohydratic character, of small combined water content, in which the amount of combined water decreases very slightly up to the limit of the third section and increases somewhat more rapidly thence.

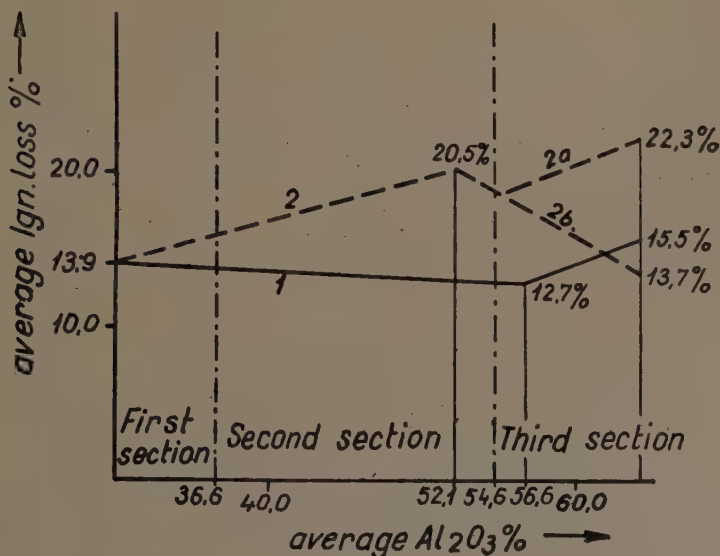


Fig. 3

To the second group belong the trihydratic occurrences of medium and high combined water content, in which the amount of combined water exhibits a steady increase throughout the first and second sections, with a steady decrease in the third section in part of the occurrences and a slight decrease succeeded by further increase in another part of the same.

The characteristic data of these two types are summarized in Table III, constructed analogously to Tables I and II.

To the first group belong 6 occurrences, namely Nyirád — Tánicsics II, Dült-Nyires, Izamajor, Tormáskút, Városlőd, Nagyarsány. With these, the average combined water content at the lower limit of alumina content is 13,9 per cent. The subsequent decrease rate toward greater alumina percentages is 0,06 per cent per one per cent of increase in alumina, up to an average alumina content of 56,6 per cent. Thence the amount of combined water exhibits a slow gradual increase up to the upper extremes of alumina content. This increase is also very slow, averaging 0,31 per cent per one per cent

Table III
Correlation of Al_2O_3 and combined water content in bauxite

Occurrence	Variation of ignition loss in first and second sections %	Border value of third and second sections Al_2O_3 %	Variation of ignition loss in third section %	Average ignition loss %
Nyirád : Darvastó	+0,19	50,5	-0,38	17,9
Nyirád : Dült-Nyíres	-0,12	58,5	+0,58	13,2
Nyirád : Táncsics II.	-0,02	60,5	+0,25	13,3
Nyirád : Izamajor	-0,05	56,5	+0,43	13,2
Szóc: Félix II.	+0,35	52,5	-1,27 +1,00	17,7
Szóc: Dorottya-Szárhegy	+0,52	48,5	-0,74 +3,70	20,7
Szóc: Malomvölgy	+0,60	47,5	-0,76 +1,93	18,8
Halimba : Tormáskút	-0,10	56,5	+0,08	12,8
Városlód : Öreghegy	+0,05	53,5	+0,38	13,7
Iszkaszentgyörgy : Kincses-József ..	+0,35	53,5	-0,83	20,0
Iszkaszentgyörgy : Rákhegy	+0,27	52,5	-0,55 +0,37	17,3
Gánt : Bagolyhegy	+0,05	65,5	-0,32	15,4
Nagyegyháza	+0,24	52,5	-0,61	16,0
Óbarok—Újbarok—Vázsony psz.	+0,41	45,5	-0,36	16,4
Nagyharsány	-0,02	54,5	+0,11	14,3

increase of alumina content. The two flanks of the diagram are not separated sharply, the decrease ceases gradually and as gradually passes into a slow rise. The average combined water content around the upper extreme of alumina content amounts to 15,5 per cent.

The second group may be divided into two sub-groups. The graphs of these are coincident in the first and second sections. At the lower extreme the average alumina content is 13,9 per cent and the mean increase is 0,37 per cent per one per cent increase of alumina content. The increase goes on to an average of 52,1 per cent of alumina. At this point combined water content reaches an over-all maximum of 20,5 per cent.

From here on the two groups diverge. In the one (2/a in the figure) there is an initial decrease of the combined water content, prior to the rise extending to the extremes of alumina content. This group comprises the Félix II, Dorottya-Szárhegy, Malomvölgy and Rákhegy occurrences.

In the other group (denoted 2/b) there is a monotonous decrease in the combined water content from the peak to the extreme alumina content. To this group belong the Darvastó, Kincses-József, Nagyegyháza, Óbarok-Újbarok and Bagolyhegy occurrences. Whereas in Group 2/a there occurs at the upper extreme of alumina content an average combined water content of 22,3 per cent, the same value for Group 2/b is but 13,7 per cent.

The common initial value of the graphs (13,9 per cent) is obviously due to the presence of kaolinite, the theoretical combined water percentage of which is exactly of the above amount. It is interesting to note that whereas with respect to silica and iron a close coincidence of the boundaries of the first and second sections was seen, the same was not at all to be demonstrated for combined water. This observation is indicative of the fact that the variations of combined water content were determined by external (oxidative) circumstances of bauxite formation rather than by the bauxitization process itself.

The limit of the third section is, if rather vague, yet somewhat better defined. This shows that the secondary processes have left their mark also on the combined water content; they have resulted, according to local circumstances, in some instances in an increase, in others in a decrease of combined water content. The secondary processes do seemingly favour a medium combined water content, as they have tended to increase the amount of water in water-poorer (monohydratic) bauxite and vice versa. Thus secondary processes seem to possess a uniformizing tendency.

d) *Interdependence of alumina and titania content*

This problem was already treated by the author in an earlier paper [1]. At that time the evaluation of 7668 analyses from seven occurrences was carried out by correlation methods. The result obtained was that in bauxite the enrichment of titania goes on parallel to that of alumina. A similar rela-

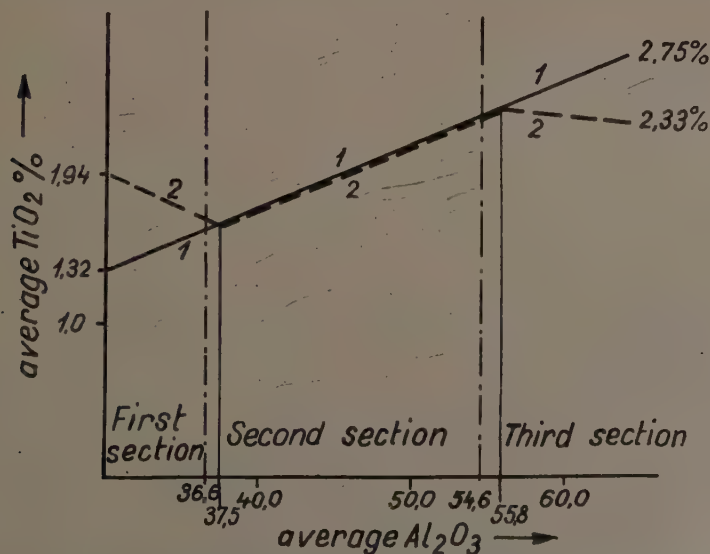


Fig. 4

tionship was established by DE WEISSE for bauxites of the Yugoslavian occurrence Rudopolje [14].

The establishments of that earlier paper were fully corroborated by the present computations based on a much greater number of analyses. Comparing the correlation graphs of the individual analyses we may construct two characteristic type graphs (Fig. 4).

In seven occurrences (Izamajor, Tormáskút, Kincses-József, Rákhegy, Bagolyhegy, Óbarok-Újbarok and Nagyharsány) the increase of titania content is monotonous throughout (graph 1).

The other occurrences are different inasmuch as in the third and first sections the titania content is constant or slightly decreasing. However, in the second section the increase prevails just as in the first type, and its rate is almost the same. With respect to these data we refer to Table IV, whose structure is analogous to that of the three foregoing ones.

Table IV
Correlation of Al_2O_3 and TiO_2 content in bauxite

Occurrence	Variation of TiO_2 in first section %	Border value of first and second sections Al_2O_3 %	Variation of TiO_2 in second section %	Border value of second and third sections Al_2O_3 %	Variation of TiO_2 in third section %
Nyirád: Darvastó	-0,03	35,5	+0,072		
Nyirád: Dült-Nyíres			+0,052	57,5	-0,016
Nyirád: Táncsics II.			+0,051	61,5	-0,086
Nyirád: Izamajor			+0,034		
Szóc: Félix II.	-0,018	40,5	+0,038		
Szóc: Dorottya-Szárhegy	-0,005	39,5	+0,045	48,5	-0,005
Szóc: Malomvölgy	$\pm 0,000$	36,5	+0,056		
Halimba: Tormáskút			+0,051		
Városlőd: Öreghegy	-0,001	36,5	+0,039		
Iszkaszentgyörgy: Kincses-József			+0,047		
Iszkaszentgyörgy: Rákhegy			+0,037		
Gánt: Bagolyhegy			+0,045		
Nagyegyháza	-0,270	36,5	+0,013		
Óbarok-Újbarok-Vázsony puszta			+0,025		
Nagyharsány			+0,057		

As stated, in the second section the increase of the titania content with that of alumina was demonstrated for all occurrences without exception.

The average increase amounts to 0,044 per cent per one per cent increase in alumina content. In our earlier paper this value was given at 0,06 per cent. Considering that the present datum is a result of a much greater number of analyses, the agreement may be considered good. A greater deviation was only found at the Óbarok-Újbarok and Nagyegyháza localities, with an increase as small as 0,013 and 0,025 per cent of TiO_2 per one per cent of alumina. Consequently, in these localities the interrelation of titania and alumina is less close than on the others.

It is, further, worthy of attention that in the Nagyegyháza bauxite the greatest titania percentages were found just in the lower reaches of alumina content, *i. e.* in bauxitic clay. This phenomenon is radically divergent from the general principle; its explanation may be looked for in the fact that in this occurrence titania is present in a different mineralogical form (mostly ilmenite).

The parallelity of titania and alumina in most of the occurrences throughout the entire span of alumina percentages indicates the presence of a relationship more general than the bauxitization process in itself. This result was already reached at from a somewhat different point in our former paper [1]. The ceasing of the increase of titania content in four localities with the limit of the second to third section is due to secondary processes which have leached some of the titania of bauxite as well as part of the ferric oxide.

Considering the hypothesis that secondary processes are governed by the oxidation of pyrite, resulting in a p_{H} of 4 to 6, it is at once clear, that in certain cases there has existed the possibility of leaching of part of the titania content (dissolvable below a p_{H} of 4,5).

A more thorough study of the correlation graphs will reveal the similarity and sometimes coincidence of titania and ferric oxide curves. This circumstance draws our attention to the possibility of a geochemical interrelation between these components.

This relationship was, to be sure, already illustrated by the geochemical maps published in Part I of the present paper: these maps have shown that the areas of enrichment of alumina, titania and ferric oxide were, with the exception of smaller details, coincident [4]. The same circumstance was underlined by the enrichment factors computed on the basis of the average composition of Hungarian bauxite, where TiO_2 was seen to occupy a medium position between Al_2O_3 and Fe_2O_3 :

$$\begin{aligned}\text{Al}_2\text{O}_3 &= + 3,08 \\ \text{TiO}_2 &= + 2,75 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 &= + 2,62.\end{aligned}$$

Considering all the above said we may conclude that the titanium content of bauxite is dependent on the Fe_2O_3 content as well as on the alumina

content. For the sake of more exact results, the variance of Al_2O_3 and Fe_2O_3 in function of the titania content was computed for four of the occurrences.

The relationship is indicated by the numerical data given as follows :

Nyirád-Izamajor: 0,1 per cent increase of TiO_2 is equivalent to an increase of + 1,12 per cent of Al_2O_3 and + 0,54 per cent of Fe_2O_3 .

Halimba-Tormáskút: 0,1 per cent increase of TiO_2 is equivalent to + 1,53 per cent increase of Al_2O_3 and to + 0,23 per cent of Fe_2O_3 .

Iszkaszentgyörgy, Kincses-József: 0,1 per cent increase of TiO_2 is equivalent to + 1,45 per cent increase of Al_2O_3 and to + 0,43 per cent of Fe_2O_3 .

Nézsza: 0,1 per cent increase of TiO_2 is equivalent to + 1,72 per cent increase of Al_2O_3 and to + 0,69 per cent of Fe_2O_3 .

In two further occurrences we have applied a graphic modification of three-variable correlation reckoning. The value of the average titania content belonging to each square of the field of Al_2O_3 and Fe_2O_3 percentages was plotted in diagrams (Figs. 5 and 6). In the case of the Nagyharsány (Fig. 5) locality titania content is seen to be connected in the first place with Al_2O_3 : the greatest amount of titania occurred with the greatest alumina percentage, in connection with rather small percentages of Fe_2O_3 (4—6 per cent). No parallel enrichment of iron and titanium could be demonstrated anywhere.

On the other hand, a covariance of titania content with iron was encountered at the Óbarok-Ujbarok-Vázsonypusztá locality. In this occurrence the titania content of the bauxites richest in iron was greatest, parallel with a relatively small alumina content. Within a set of samples of constant iron content the amount of titania was found to increase slightly with the alumina percentage, but at a much lower rate than with iron content (Fig. 6).

Summarizing the above said we may state that with the exception of the Nagyharsány locality there is a geochemical connection between titania and both alumina and ferric oxide. In most of the occurrences the relation of titania to alumina is about thrice as close as to ferric oxide. However, on the Óbarok-Ujbarok and Nagyegyháza occurrences the connection to iron is closer. In our opinion, the reason for this is that here titanium occurs in iron minerals (ilmenite), whereas with the rest of the occurrences titanium is either present in independent minerals (rutile, anatase) or finely distributed in the Al-Fe base gel (doelterite?). The geochemical reason for the covariance of these three elements is thought to lie in their similar ionic potential and similar solubility under different conditions of p_{H} [1].

The remarkably great titanium content of bauxites was lately also studied by A. P. VINOGRADOV too [13]. He has established a similar co-

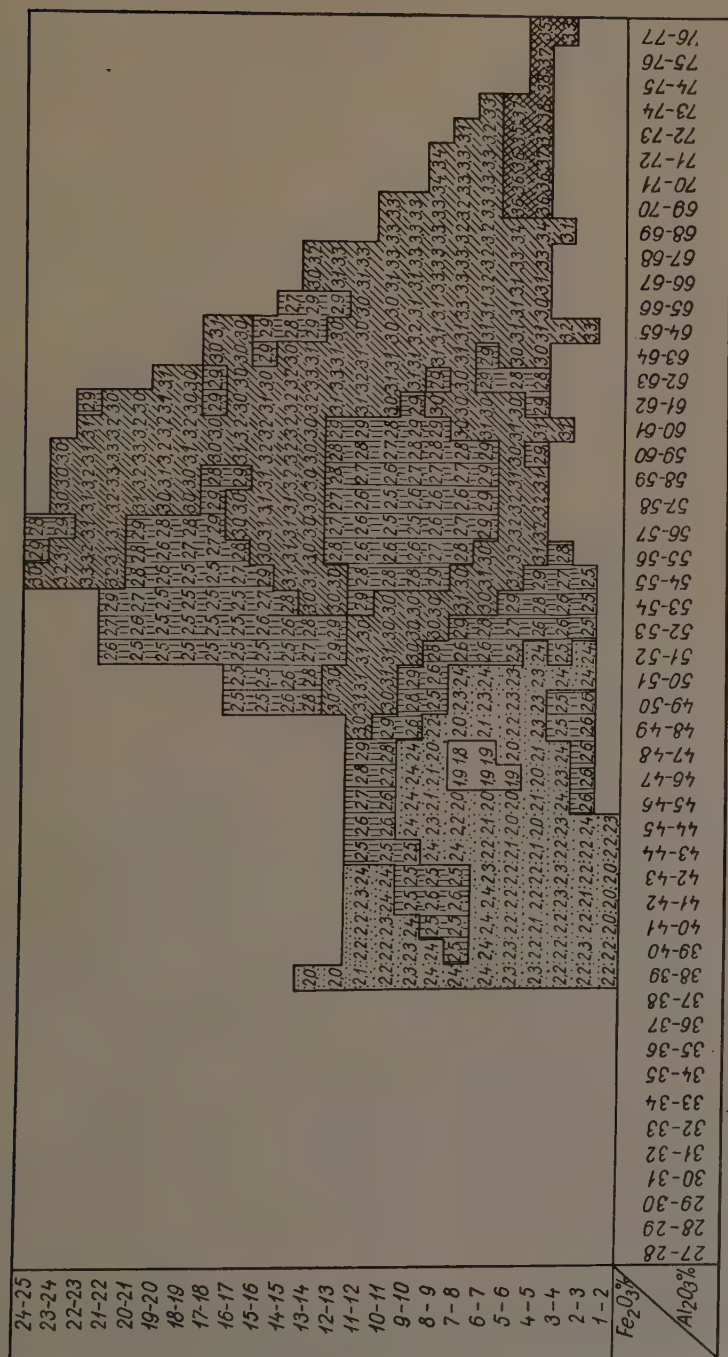
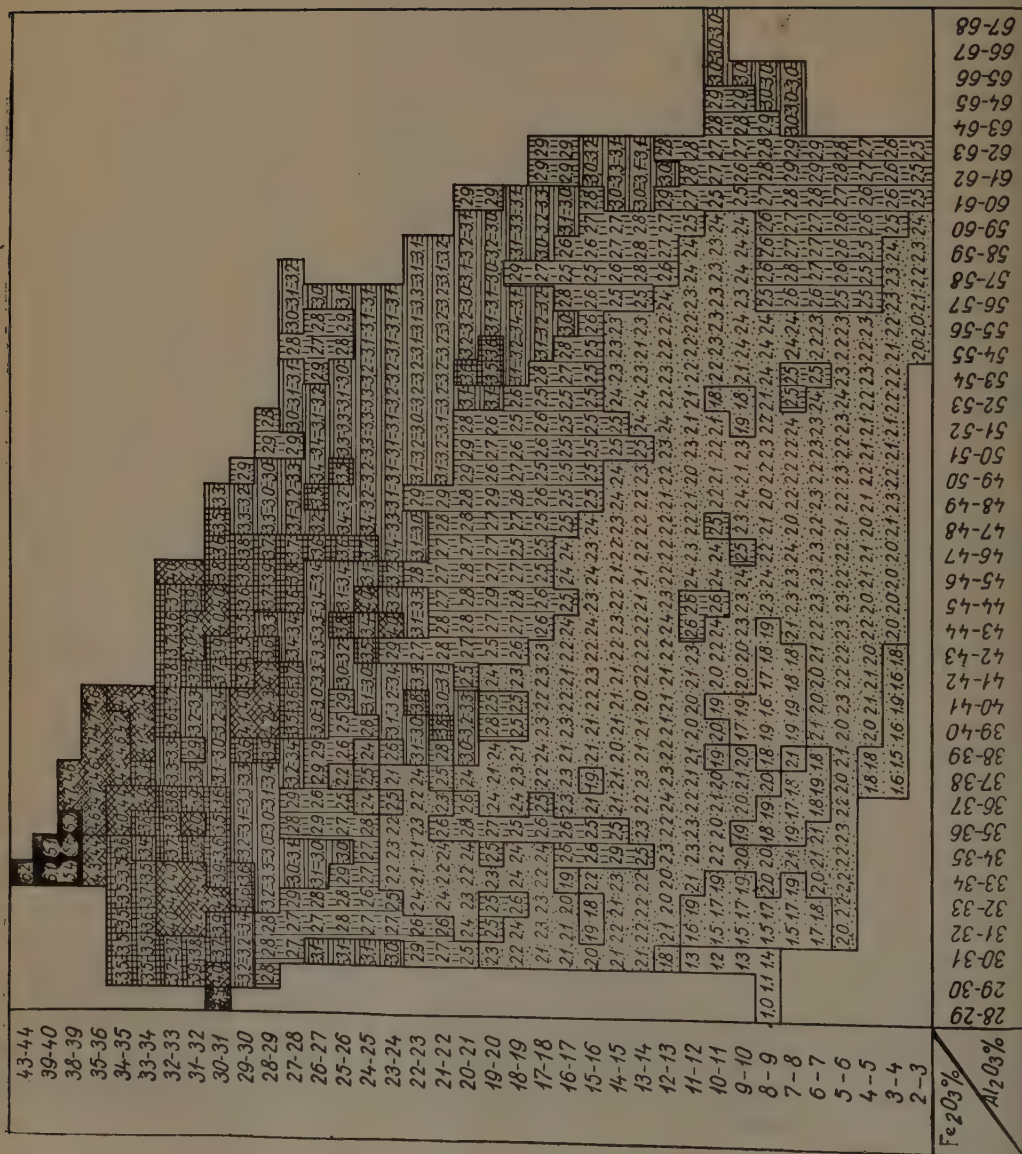
Fig. 5. Smoothed correlation diagram of Al₂O₃, Fe₂O₃ and TiO₂ content for the Nagyarsány locality

Fig. 6. Óbarok—
Ujbarok—Vázsonypuszta

variance of Al and Ti for Soviet bauxites. This result also corroborates the general validity of our earlier [4] and present statements concerning the geochemical behaviour of titanium.

e) Summary of the interdependent variations in the quantity of the main elements

Summarizing what has been said in the above paragraphs we may state that in the course of the increase of alumina content the variations of the greatest order of magnitude are suffered by silica. This is followed by ferric oxide and combined water, while titania exhibits the smallest variation.

The three-section sequence of variations was most clearly prominent in the case of silica and ferric oxide. In the case of titania the three sections were discernible in part of the occurrences only. Combined water has exhibited no more than two sections, the lower one comprizing the first and second ones of the other constituents.

The fact that the variation of silica was of the same trend in the second section of all the occurrences indicates an approximately identical development of the bauxitization process independently of their geographical location. The same is valid for titania content. The second section of the iron graph has also shown an identical trend in all the occurrences, save the Bagolyhegy, Óbarok-Ujbarok and Nagyegyháza ones. Considering the close vicinity of these, one may think of a set of circumstances having affected the enrichment of iron in a special manner. These circumstances have, however, not been demonstrated as yet. In any case, these local differences must absolutely be taken into consideration when analyzing bauxite genesis.

The variation of combined water content has taken place, in contradiction to that of the other components, according to two different schemes, most probably in dependence on the mono- or trihydratic nature of the bauxite affected. This kind of differentiation is independent of the process of bauxitization proper, this being indicated by the identical trend of the combined water content in the first and second sections.

2. The variation of the main elements in function of the depth

The experience of several decades of Hungarian bauxite mining has shown that there often exists a regular variation in the chemical composition of bauxite in accordance with the distance from the cover or bedrock.

This has induced us to carry out a detailed study of the distribution of the five main components in function of depth. Theoretically it would have been correct to consider the component of depth at right angles to the plane of stratification. However, this has not been possible as prospecting

wells are of course drilled vertically, independently of the dip of the strata. In accordance with this fact, we have made our evaluation in the vertical sense throughout. Fortunately, most of our bauxite deposits are approximately horizontal or gently dipping (5 to 15 degrees). Consequently, in our opinion the data obtained by an evaluation along the vertical will be geologically correct.

Evaluation was carried out by a two-variable correlation reckoning and has covered 12 of the most important localities having yielded a sufficient number of dependable analyses. The material covered consisted of 87,405 items of 17,481 routine analyses.

Practical experience has shown the variation of the chemical composition of the bauxite body to be most intense at its top and bottom. Some investigations on this point concerning the bauxites of the SW Bakony Mountains have already been carried out by the author and the results published in this periodical [2].

Because of this we have organized our research so as to obtain the greatest possible number of data from these most changeable parts of the bauxite body, while a smaller number of analyses was deemed sufficient for the more homogeneous central part. Consequently, we have chosen the greatest thickness of each occurrence as the reference depth interval. We have then divided the analysis material of each well in two by halving the thickness of the bauxite body in that particular well. In correlation reckoning, we have established one-half metre depth intervals along the reference depth interval: into the uppermost interval were grouped the analysis data of samples no more than one-half metre away from the top of the bauxite body, and so on. The same procedure was applied from the bottom up. In this manner most of the analyses were grouped at the two extremes of the reference interval, while around the centre there were only a smaller number of analyses originating from the thickest part of the bauxite body. The average values obtained from the correlation tables were plotted into graphs.

a) *The variation of Al_2O_3 content*

The variation of alumina content with depth is illustrated by three characteristic type graphs. (Fig. 7.) The first group comprises four occurrences (Óbarok-Ujbarok, Bagolyhegy, Rákhegy, Tormáskút). Average alumina content of bauxite is lowest at the boundary of the bedrock (46,1 per cent). From here on it shows an increase which is rapid at first and becomes more gradual later, up to the centre of the bauxite body. It is here that the greatest average concentration of alumina (54 to 55 per cent) is encountered. In the upper part of the bauxite body there is a gradual decrease with an average concentration of 48,1 per cent on the boundary of the cover. Con-

sequently, the depth distribution of alumina in these four occurrences is almost symmetrical.

In the five occurrences of the second group (Darvastó, Táncsics II, Izamajor, Városlőd, Nagyegyháza) the maximum enrichment of alumina occurs in the upper third of the bauxite body with average values of 53 to 54 per cent. Towards the top the concentration of alumina is subject to a rash drop. Along the cover boundary the average alumina content is no more than 44 per cent. The depth distribution of alumina is, consequently, to a certain extent asymmetrical.

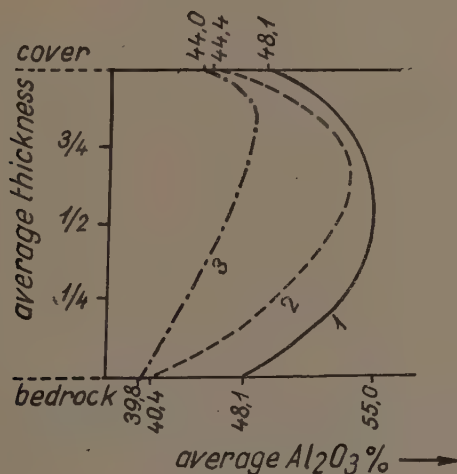


Fig. 7

In the third group of occurrences the asymmetry is still more pronounced. Starting from the bottom (39,8 per cent of alumina) there is a gradual increase upwards, the maximum being situated but 1,5 to 2,0 metres below the top (46 to 48 per cent of alumina). Above, the alumina content decreases just as in the two former groups, yet not so abruptly. The average on the boundary of the cover is 44,4 per cent. The localities concerned, three in number, are Félix II, Dorottya-Szárhegy and Malomvölgy.

b) The variation of SiO_2 content

The variation of silica content is much more extreme than that of alumina: however, the above triple grouping is likewise recognizable (Fig.8.).

The first group comprises the same four occurrences as above (Óbarok-Ujbarok, Bagolyhegy, Rákhegy, Tormáskút). Average SiO_2 content is high along the bedrock boundary: 20,6 per cent, rapidly decreasing upwards.

Later on the decrease becomes less pronounced, but goes on up to the centre of the bauxite profile.

The minimum silica content occurs around the centre of the profile, with an average of 6 per cent. Further upwards there is an increase up to an average of 15,4 per cent on the cover boundary.

In the occurrences of the second group the decrease of silica concentration goes on even in the upper part of the bauxite body. The minimum lies around the upper quarter of the profile with an average concentration of 6 per cent. Further upwards there is a rapid increase attaining an average of 20,3 per cent around the top.

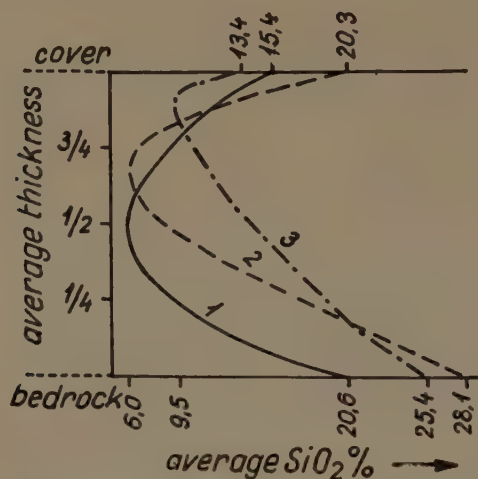


Fig. 8

Finally, on the three occurrences of the Szőc area (Dorottya-Szárhegy, Félix II and Malomvölgy) there is a monotonous decrease of silica content from the bottom up. The minimum occurs some 1,5 to 2,0 metres below the top, the average silica concentration amounting to 9 per cent. In Dorottya-Szárhegy and Malomvölgy the minimum is succeeded by a rapid increase, while in Félix II an initial increase is succeeded by a slight decrease in the uppermost part. The average silica concentration at the top amounts to 13,4 per cent.

c) The variation of iron content

The variation of iron content is more or less analogous to that of alumina and the validity of the three typical groups also prevails. (Fig. 9.)

In the first group the lowest average iron concentration occurs at the

boundary of the bedrock (16,7 per cent of ferric oxide). Towards the top the concentration shows at first a rapid, later on a more gradual increase.

The maximum ferric oxide percentage of the Rákhegy and Óbarok-Ujbarok occurrences lies somewhat below the centre of the profile (averaging 22,3 and 23,5 per cent, respectively). For Tormáskút and Bagolyhegy it is situated close to the center (with an average Fe_2O_3 content of 26,0 and 18,5 per cent respectively).

Iron content in the upper part of the profile shows a rising decrease rate with an average of 17,4 per cent along the top. Similarly to the distribution of alumina, that of iron is likewise most symmetrical on these occurrences.

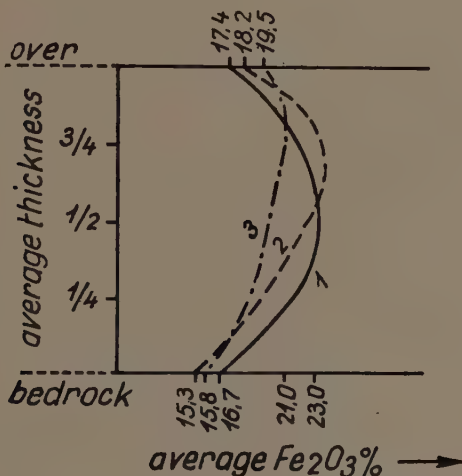


Fig. 9

Beside the five occurrences mentioned in connection with the second group, the Malomvölgy locality has also to be classified here. This locality has, as regards the distribution of silica and alumina, belonged to Group 3. The average ferric oxide content of Group 2, along the bottom is 15,3 per cent, monotonously rising to a maximum in the upper third of the profile with average percentages of 23,5 to 25,0. Towards the top there is a gradual decrease whose rate is almost equal for all the occurrences concerned, with a concentration of ferric oxide amounting to 18,2 per cent on the cover boundary.

Finally, the greatest asymmetry is exhibited by the occurrences Félix II and Dorottya-Szárhegy of Szőc. The average ferric oxide content on the bottom is 15,8 per cent. The maximum percentage of 19 to 23 per cent occurs in the uppermost part of the bauxite body and there is no significant decrease towards the top (19,5 per cent).

d) *The variation of combined water content*

Considering the variation of combined water content we find that the triple grouping observed above fails to apply here. The occurrences may be more adequately grouped according to the magnitude of average combined water content. (Fig. 10.)

To the first group belong the Tánicsics II, Izamajor, Tormáskút and Városlőd occurrences of small combined water content. Considering the nature of the concentration changes the Bagolyhegy occurrence of medium

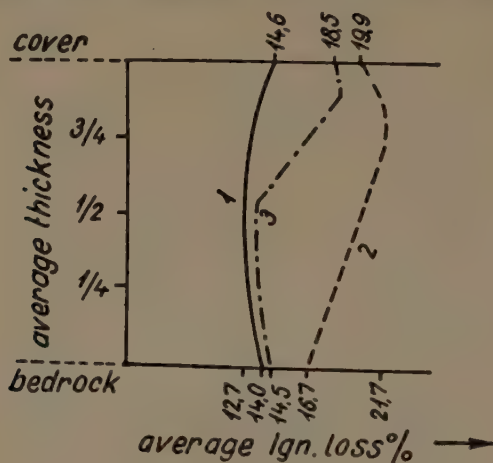


Fig. 10

combined water content may also be relegated here. On the boundary of the bedrock there occurs an average combined water content of 14,0 per cent. From here on there is a gradual decrease to a minimum around the centre of the profile. The average amount of combined water is 12,7 per cent here. Towards the upper part of the bauxite body there is a very slight concentration rise, going on to the top. Along the cover boundary the average combined water content is 14,6 per cent. This group is characterized by variations of small amplitude: the difference between maximum and minimum average combined water content scarcely attains 2–3 per cent.

In the second group the Félix II, Dorottya-Szárhegy, Malomvölgy, Darvastó and Rákhegy occurrences of high combined water content may be named. In these the percentage of combined water exhibits a monotonous increase from the bottom upwards. The average bottom percentage is 16,7. In Rákhegy and Félix II the increase goes on to the top. In the two remaining occurrences there is a maximum 1,5 to 3,0 metres below the top, with an average combined water content of 21,7 per cent. From here on, up to the boundary

of the cover, there is a slight decrease of 1–2 per cent. The average combined water content along the top amounts to 19,9 per cent.

The greatest combined water content of all the bauxites considered occurs, consequently, around the top of the profile of these five occurrences.

A transitory position between these two groups is occupied by the bauxite deposits of Óbarok-Ujbarok and Nagyegyháza. A likeness to the monohydratic occurrences consists in the decrease of combined water content in the lower part of the bauxite body. The minimum occurs below the centre of the profile with a combined water percentage of 12,5 and 13,6 respectively. Further upwards there is, however, a rapid increase up to a maximum, situated some 2 to 3 metres below the cover, with combined water percentages of 19,4 and 18,4 respectively. This amount becomes almost constant in the uppermost part of the bauxite body, with slight decrease of some tenths of a per cent. Consequently, these two occurrences resemble in their lower parts the monohydratic, in their upper parts the trihydratic occurrences.

e) *The variation of titania content*

DE WEISSE, in his study of Central European bauxites, remarked that according to his experiences there is a monotonous decrease of titania content

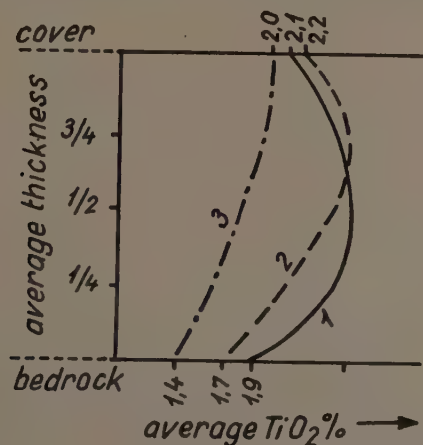


Fig. 11

from the top to the bottom of the bauxite body. In his opinion, there is an average decrease from 2,5 to 1,5 per cent of titania content from cover to bedrock in the Bakony Mountains bauxites [14]. Our present statistical investigations have shown the situation to be not quite so simple. We have found that this component is covariant partly with alumina, partly with ferric oxide. The above triple grouping was accordingly found to be valid also for titania. (Fig. 11.)

In the first group average TiO_2 content is smallest at the bedrock boundary (1,9 per cent). There is a subsequent rise to a maximum of 2,5 per cent around the centre of the bauxite profile. Further upwards there is a gradual decrease up to the cover, where average titania percentage amounts to 2,1. The second group features an asymmetric titania distribution, inasmuch as the maximum occurs in the upper third of the profile, with an average percentage of 2,5. The amount of titania at the bottom is 1,7 per cent on the average, while above the maximum there is a decrease towards the top to an average of 2,2 per cent at the cover boundary.

It has to be mentioned that on the Izamajor and Városlőd occurrences there is no significant decrease in titania content above the level of the maximum, not even in the vicinity of the cover.

Finally, for titania as well as for the other components, asymmetry is most pronounced in the occurrences Félix II, Dorottya-Szárhegy and Malomvölgy, in which the concentration of titania monotonously increases from the bottom to the top. In the vicinity of the bedrock an average percentage of 1,4 prevails, while there is a concentration of 2,0 per cent around the top.

f) *Synopsis of the variations with depth*

For the sake of summarizing the results of the analysis carried out above separately for each of the main elements, we have studied the distribution of the main types of bauxite rocks in function of depth.

On this basis the occurrences may be relegated to four groups (Fig.12).

The first group consists of the Bagolyhegy occurrence in itself. Here bauxite in the stricter sense is situated at the central and lower part of the profile and is bordered upwards by a wider, downwards by a narrower band of clayey bauxite.

In the second group the distribution is almost symmetrical. The purest bauxite occurs around the centre, over- and underlain by a symmetrical sequence of bauxites with increasing clay content. Symmetry is disturbed by nothing but the width of the bauxite type situated farthest from the centre (which is mostly clayey bauxite) being less thick at the top than at the bottom. The occurrences concerned are Óbarok-Ujbarok, Rákhegy, Tormáskút.

In the third group the highest-grade bauxite zone is shifted somewhat upwards, occupying about the second quarter of the profile. There is likewise a symmetrical sequence of types of increasing clay content: however, the low-grade bauxite zone at the bottom is markedly thicker than that at the top. There are five occurrences belonging to this group, namely Városlőd, Izamajor, Darvastó, Táncsics II, Nagygyháza.

The structure of the fourth group shows the greatest asymmetry. A thin clayey stratum below the cover is immediately underlain by purest bauxite.

From here downwards there is a sequence of increasingly clayey bauxites. The group comprises three occurrences: Malomvölgy, Dorottya-Szárhegy, Félix II.

The above classification was based upon the grade distribution of bauxite, *i. e.* on the distribution of alumina and silica. The distribution of ferric oxide and titania is remarkably similar to that of alumina, so that these two components are entirely adaptable to the above classification. Least comparable is the distribution of combined water content. There is no correlation, except that Group 4 consists of exclusively trihydratic occur-

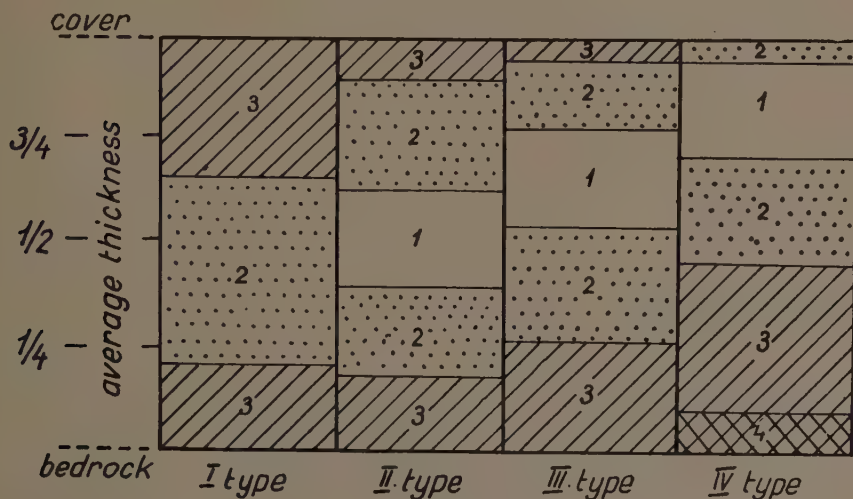


Fig. 12

rences. In the first group — the Bagolyhegy occurrence — bauxite is partly mono-, partly trihydratic, with no significant changes of combined water content with depth (see graph). Groups 2 and 3 contain a mixed assortment of mono- and trihydratic and transitory types of bauxite.

The importance of information about the vertical structure of the bauxite body is that it gives a certain possibility of studying the process of bauxitization as well as the role of the secondary processes having affected bauxite.

The regularities of the distribution of bauxite grades, as described above, are, in our opinion, no primary features: on the contrary, they must have developed during the bauxitization of an originally homogeneous, argillaceous rock body.

The results described above indicate a downward expansion of the bauxitization process within the bauxite sequence. This statement is especially well illustrated by the upward asymmetry of the position of most of high-

grade bauxite. It is somewhat more difficult to explain by this process the distribution shown in groups 1. and 2. We have to introduce the hypothesis that bauxitization has already commenced synchronously with the deposition of primary material and that circumstances have gradually become less and less favorable for bauxitization.

At any rate, the regular variation of bauxite grade with depth disproves the hypotheses which regard the bauxite deposits as an accumulation of bauxite agglomerate, repeatedly redeposited under terrestrial circumstances. In this

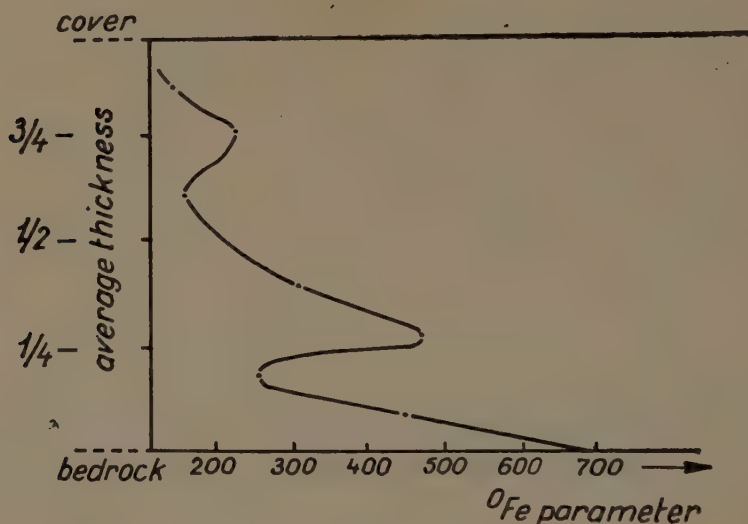


Fig. 13

case there should exist an irregular variation of bauxite grade from grain to grain of the detritus : however, such a phenomenon could not be demonstrated in connection with any of Hungarian bauxite bodies. On the other hand, the degraded quality of the upper part of the bauxite sequence of some occurrences can be due to local redeposition. This may be especially valid for the Bagoly-hegy, Nagygyháza and Óbarok-Ujbarok occurrences where, at the top of the bauxite body, according to our geological observations, the intensity of redeposition has been greatest.

The variations of bauxite quality with depth has been studied by J. Kiss [6] along a profile of the Gánt-Haraszotos open-work bauxite pit. His results do, with the exception of smaller details, corroborate the statements derived from our statistical investigation. Apart of the routine procedure, his samples have been subjected to a separate test concerning the FeO content. On the basis of these, Kiss has computed the O_{Fe} parameters of the samples and plotted these in a diagram (Fig. 13).

The O_{Fe} parameter is seen to increase downwards, disregarding some smaller fluctuations. This was interpreted by KISS as a proof for the distribution of the O_{Fe} values being contemporaneous with bauxite deposition. Considering the intense and complicated secondary processes this is thought to be rather improbable by the present writer. He considers the opinion of E. SZÁDECZKY-KARDOSS more to the point, according to whom the upward decrease of the O_{Fe} parameter is due to the subsequent reducing effect of descending solutions from the overlying coaly-pyritic strata[7].

The regularity in the depth distribution of bauxite composition possesses a practical as well as a genetical significance. Indeed, from the point of view of bauxite exploitation the knowledge of grade distribution is of primary importance, and the investigation material proffered above gives a reliable basis for solving problems of this kind.

3. The relation of chemical composition to the thickness of the bauxite body

It has been long ago recognized by bauxite-prospecting experts that there is a certain relationship between the thickness and chemical composition of bauxite. It has been generally found that in the profiles of greatest thickness, alumina content was high and silica content low, and vice versa.

For the sake of checking these results a two-variable correlation reckoning was carried out for four of the Hungarian bauxite occurrences.

The results of the computations were condensed in correlation tables and graphs (Fig 14). The existence of the relationship defined above is unequivocally established. In all of the four occurrences there is an increase of Al_2O_3 and a decrease of silica content, parallel with the increase of section thickness. Iron content increases similarly to alumina, yet at a somewhat lower rate.

The covariance of thickness with chemical composition was most close in the first five metres. In this section a relatively small (1—2 metres) increase in thickness leads to a significant change in chemical composition. In the thicker parts of the bauxite body (above 10 metres) the covariance has been much less close. Moreover, in the parts above 10 metres' thickness of the Dorottya-Szárhegy occurrence of the Szőc environment, a total lack of correlation was observed.

In our opinion, the correlation between the chemical composition and thickness of the bauxite profiles may be retraced to the observation that in the bauxite body the thickness of the upper and lower clayey bauxite zones is most stable. If consequently we traverse the bauxite body from the central, thickest part towards the rim, we shall in general find that the thickness of the upper and lower zones remains constant or shows but an insignificant decrease, while the central high-grade bauxite zone gradually thins out.

Finally, on the marginal parts of the bauxite body the upper and lower low-grade zones will immediately contact each other (Fig. 15). This phenomenon is reflected by the above-described thickness-composition relation.

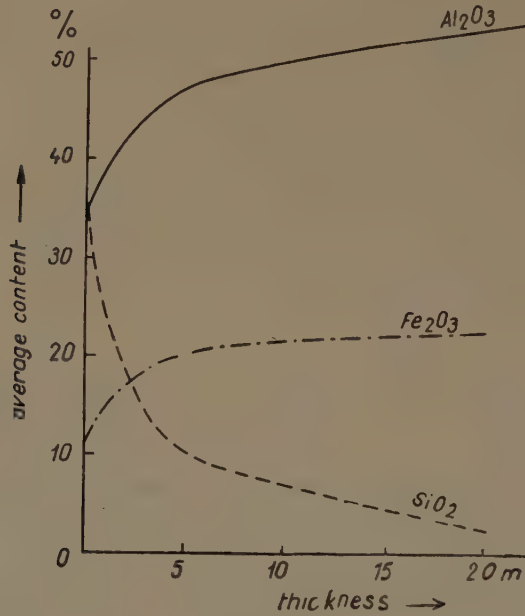


Fig. 14

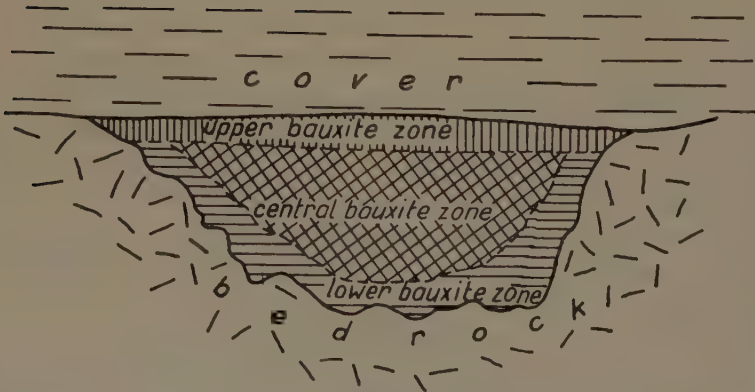


Fig. 15

When interpreting this observation from the point of view of the depth-composition relation, we find that on the decrease of bauxite thickness the upper and lower extremes of the diagram will tend to be unchanged, while

the central part will gradually shrink in height. In case of very small thickness only the two extremes of the diagram will remain, with the maximum silica and the minimum alumina, ferric oxide and titania content.

This fact also enhances the correctness of our method of correlation, *viz.* that the analyses were considered in dependence of their distance from bedrock and cover, so that the central part of the reference profile was only populated by analyses from the thickest parts of the bauxite body.

It has, however, to be pointed out that the thickness-quality relation above obtained is of course but statistical. Thus, although most of the profiles of 1 to 3 metres' thickness are clayey indeed (with great percentages of silica and small ones of alumina), there are some wells in which the reverse is true for bauxite sections of quite small thickness. Data of so sharply divergent character will of course be found in all of our correlation tables.

In connection with the variation of iron content let us note that this is another form of the above-stated geochemical covariance of alumina and ferric oxide. This covariance was repeatedly demonstrated in the course of studying the interdependence of the components and their relation to depth.

4. Synoptic evaluation of variations

In the above changes of the chemical composition of bauxite have been analyzed from three different points of view. Well-defined regularities and relations governing these changes have been demonstrated.

However, these relations and laws are statistical in nature, *i. e.* they are only valid for the entire bulk of the studied material. Consequently, when considering individual samples or profiles, the changes will be found to be much more capricious and irregular.

The three methods of analysis have yielded, independently from each other, the following interrelations between the main components of bauxite: Al_2O_3 , Fe_2O_3 and TiO_2 form a coherent group, with a distinct covariance of the individual members. The counterpart to this group is silica, contravariant to these three components. The accumulation of alumina, ferric oxide and titania on the one hand and the deconcentration of silica on the other are aspects of one well-defined process: the process of bauxitization itself. The results of our statistical investigations are in complete agreement with the theoretical statements of E. SZÁDECZKY-KARDOSS concerning the geochemical mechanism of bauxitization [7]. He also considers bauxitization as having taken place by the intense leaching of the originally argillaceous material under intensely oxidizing circumstances in an alkalic medium. This leaching process has most affected silica while the Al, Fe and Ti components have remained *in situ* and undergone a relative enrichment (pp. 334 and 584).

The processes prior and subsequent to bauxitization are, especially as regards iron, but to a smaller extent also concerning titanium, of a somewhat different nature. To recognize these processes and to distinguish them from the process of bauxitization is a complicated and hard task.

Combined water content exhibits a variance somewhat differing from that of the elements just described. There is no unequivocal correlation either with the elements of the aluminum group, or with silica. The variation in combined water content seems to be governed rather by the oxidation-reduction circumstances of the environment.

The amount of combined water content is, all in all, indicative of the monohydratic or trihydratic nature of bauxite minerals. From this it follows on the strength of the above statements that the evolution of a monohydratic or trihydratic mineralogical composition was in the first place determined by the oxidative-reductive circumstances of the environment. These processes will be dealt with in more detail in our next paper.

REFERENCES

1. BÁRDOSSY, GY. and MRS. BÁRDOSSY, GY.: Contributions to the geochemistry of titanium. *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* **2**, 191—203. 1954.
2. BÁRDOSSY, GY.: New data on bauxite occurrences of the SW Bakony Mountains (Hungary). *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* **3**, 1—14. 1955.
3. BÁRDOSSY, GY.: Statisztikai módszerek alkalmazása a földtanban (The application of statistical methods in geology). *Földtani Közlöny*, **87**, 325—342. 1957.
4. BÁRDOSSY, GY.: The Geochemistry of Hungarian Bauxite, Part I. *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* **5**, 103—155. 1958.
5. BOGÁRDI, J.: Korrelációs számítás és alkalmazása a hidrológiában (Correlation calculus and its applications in hydrology). Budapest 1952.
6. KISS, J.: Recherches sur les bauxites de la Hongrie, I (Gánt). *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* **3**, 45—88. 1955.
7. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: *Geokémia (Geochemistry)*. Budapest 1955.
8. VADÁSZ, E.: *Bauxitföldtan (Bauxite geology)*. Budapest 1951.
9. VADÁSZ, E.: *Magyarország földtana (The geology of Hungary)*. Budapest 1953.
10. MASON, B.: *Principles of Geochemistry*. New York 1952.
11. RANKAMA, K. and SAHAMA, TH. G.: *Geochemistry*. Chicago 1949.
12. СТРАХОВ, Н. М.: *Методы изучения осадочных пород*. Moscow 1957.
13. Виноградов, А. П.: О причинах высокого содержания титана в боксите. (On the reasons for great titanium content in bauxite). *Izv. AN. SSSR, Ser. geol.*, **1957**.
14. DE WEISSE, J. G.: Les bauxites de l'Europe centrale. *Mem. Soc. Vaud. Sci. Nat.* Vol. **9**, No. 58. Lausanne 1948.

GEOCHEMIE DER UNGARISCHEN BAUXITE. II. TEIL

GY. BÁRDOSSY

Zusammenfassung

In seinem vorangegangenen Aufsatz hat der Verfasser die quantitative Verteilung der hauptsächlichsten Elemente (Al, Si, Fe, Ti, O, H) der ungarischen Bauxite untersucht. In seinem vorliegenden Aufsatz unterzieht er die Veränderungen dieser Hauptelemente einer Untersuchung.

Zur Feststellung der zwischen den Hauptelementen bestehenden Wechselbeziehungen hat er an 83,620 analytischen Paaren eine zweivariable Korrelationsrechnung durchgeführt. Es hat sich ergeben, dass im Verhältnis zum Aluminiumgehalt die Veränderungen der übrigen Komponenten den Charakter einer Dreiphasigkeit tragen. Diese Phasen können mit den der Bauxitisation vorangehenden Prozessen, den Vorgängen der Bauxitisation und der nachträglichen Umwandlungen erklärt werden.

Danach hat der Verfasser die Veränderungen der Hauptelemente in Funktion der Entfernung vom Hangenden und Liegenden untersucht. Im Laufe dieser Untersuchung hat er mit zweivariable Korrelationsrechnung 87,405 analytische Angaben aufgearbeitet. Es hat sich ergeben, dass die Änderungen der Hauptelemente in bezeichnende Vorkommensstypen zusammengezogen werden können. Aus dem Charakter der Veränderungen konnten bezüglich des Bauxitisationsvorganges einige wichtige Schlüsse gezogen werden. Schliesslich hat er mit einer der vorangehenden ähnlichen Korrelationsrechnung den Zusammenhang zwischen der Bauxitmächtigkeit und der Hauptelemente bestimmt.

Die Ergebnisse der nach dreierlei Gesichtspunkten durchgeführten Untersuchungen haben übereinstimmend nachgewiesen, dass die Elemente Al, Fe und Ti in den ungarischen Bauxiten eine geochemische Gruppe bilden. Ihre Anreicherung oder ihre Abnahme geht im grossen und ganzen in derselben Weise vor. Den Gegenspieler dieser Gruppe stellt das Silizium dar. Der gebundene Wassergehalt des Bauxits ändert sich bis zu einem gewissen Grade unabhängig von den erwähnten Elementen. Die Zunahme bzw. Abnahme dieses Wassergehaltes wird in erster Linie durch die Oxydations-Reduktionsverhältnisse des Milieus bestimmt.

ГЕОХИМИЯ БОКСИТОВ ВЕНГРИИ. ЧАСТЬ II.

ДЪ. БАРДОШИ

Резюме

В своей предыдущей статье автор исследовал количественное распределение основных элементов (Al, Si, Fe, Ti, O, H) венгерских бокситов. В настоящее время предметом его изысканий служат изменения основных элементов.

Для определения взаимосвязей основных элементов был исполнен двухпеременный корреляционный расчет на 83 620 аналитических пар. Было выявлено, что в отношении содержания алюминия изменения остальных компонентов показывают характер тройной фазы. Эти фазы могут быть объяснены процессами, предшествующими бокситизации, бокситизацией и процессами эпигенетических превращений.

Автор затем изучал изменения основных элементов в зависимости от расстояния от кровли и подошвы. В ходе этих исследований при помощи двухпеременных корреляционных расчетов были обработаны 87 405 аналитических данных. Выявляется, что изменения основных элементов могут быть сведены в характерные типы месторождений. Из характера изменений могли быть сделаны несколько значительных выводов относительно процесса бокситизации. Наконец с помощью корреляционных расчетов, подобных вышеуказанным, была определена зависимость мощности боксита от содержания основных элементов.

Результаты исследований, проведенных по трем точкам зрения, единогласно указали на то, что элементы Al, Fe и Ti в венгерских бокситах образуют одну геохимическую группу. Обогащение и обеднение указанных элементов в общем происходит идентичным образом. Антиподом этой группы является кремний. Содержание связанной воды в бокситах изменяется до некоторой степени независимо от указанных элементов. Повышение и уменьшение содержания воды главным образом определяются окислительно-восстановительными условиями среды.



"HYDROAEROLITIC", ROCKS IN THE QUATERNARY DEPOSITS OF HUNGARY

By

A. FÖLDVÁRI

KOSSUTH UNIVERSITY, DEBRECEN

As one of the members of a co-operative, the author examined the quaternary material collected by H. HORUSITZKY and P. TREITZ. He determined the mechanical composition of the various loesses of the Hungarian Plain and suggests a new nomenclature for the designation of the deposited blown dust. At the same time he compares the various analytical methods.

In the course of the geological investigation of the Quaternary period of Hungary, there has been recognized from the earliest times a rock variety, introduced into literature by H. HORUSITZKY as "moor loess". Later on it was called by F. HORUSITZKY "loess of infusion" or flood-plain loess. Under the leadership of Prof. A. VENDL a co-operative of the Institute of Mineralogy and Geology of the Budapest Technical University was engaged in the investigation of loess. Within the scope of these investigations it was our intention to examine also the classical material collected by H. HORUSITZKY and P. TREITZ. Unfortunately both the material itself and the results of its examination had been destroyed by air-raids. On the basis of my notes I wish to publish, for the sake of future investigations, the data concerning the rock prototype in question.

With regard to the considerable quantity of the small-grained calcium carbonate content of these rocks, in the course of their mechanical analyses I made a trial with silting in alcohol, proposed for the investigation of cements but, as it can be seen from the analytical table, absolutely without success. I made also an attempt at the joint application of sodium oxalate and ammonium hydroxyde, but with certain grain sizes this also brought about coagulation (see the analytical table). Thus in the case of a material of this type it was again silting in a 0,005 n solution of sodium oxalate that best warranted dispersity. ATTERBERG's silting method also supplied entirely wrong results, as the fine-grained and considerable calcium carbonate content dissolved and "migrated" into the finest-grained fraction. Therefore ATTERBERG's method did not prove to be suitable for the determination of the original granulometric composition. On the basis of the measurements it could be ascertained that the granulometric composition of the loess pairs of Kecskemét and Szabadka, deposited in water and on land respectively,

is identical. Consequently the sediments of identical granulometric composition can be distinguished only on the basis of the structural and faunistic differences.

In the proceedings of the Alföld Congress, held in 1952, beside the maximum of the loess fraction, which is considered to be characteristic of the aeolian rocks deposited in water, there appears in the curves of the "moor loesses" of Szeged and Törökbecse also a secondary maximum. In connection with the loess pairs of Kecskemét, however, this secondary maximum of the granulometric curve appears not only in the case of a "moor loess" but also in that of a typical continental loess. This, too, demonstrates that in connection with the detailed determination of the conditions of formation the granulometric composition does not represent a decisive factor. The determination can only be attained by the criteria of stratification, the occasional fauna and index minerals. According to the data obtained, the quantity of heavy minerals reveals no difference between the aeolian sediments deposited in water or on land.

The colour or more exactly the colour distribution of aquatic sediments differs from that of the sediments deposited on land. On the prototypes, the colour of the aquatic sediment was always greyer and did not show the typical "loess yellow" colouration. In this grey prime colour there appeared, however, limonitic stains of a vivid yellow colour, almost as concretions. Taking into consideration the rich *Planorbis* fauna found in the prototype samples, one must reckon with a considerable organic content at the period of sedimentation. This decaying organic matter was capable of reducing the inorganic material and it is probable that the grey colour of the rock is due to this fact. In my opinion the yellow limonitic colouration centres were formed secondarily. It is possible that in the original sediment the iron precipitated in another form, under the influence of organic matters perhaps as a sulphide. After the drying up of the region, the primary iron mineral may have been oxydized into limonite. This may be considered as a possible explanation of the grey reduction colour and of the limonitic stains characterizing oxydation.

F. HORUSITZKY and the Alföld Congress discussed the nomenclature of the sediments formed from blown dust. Unfortunately the proposed denominations can indicate the rock names with the necessary exactitude only by paraphrases.

I wish to propound the following nomenclature. Let us denominate the rocks deposited in water from blown dust, in a comprehensive way, as "hydroaerolites". On the analogy of tuffites, representing the transition from eruptive to sedimentary rocks, this denomination wishes to include "hydroaerolites" formed under the joint influence of aerial and aquatic forces into a separate group. If in connection with such rocks the particular nature (facies) of the aquatic medium can be established by specific investigations, then the following denominations can be applied :

The blown dust deposited in river-water is "fluvial or potamoerolite".

The blown dust deposited in a lake is called "lacustrine or limno-aerolite."

In the same manner one can speak of "palustrine or stagnoaerolites", occasionally of "pool or lacunoaerolites" and of "prataerolites" deposited on wet meadows.

The examined rock types represent : 1. Szabadka, land loess ; 2. Szabadka, "moor loess" = hydroaerolite ; 3. Kecskemét, land loess ; 4. Kecskemét, "moor loess" = hydroaerolite ; 5. Törökbecse, "moor loess" = hydroaerolite ; 6. Szeged, "moor loess" = hydroaerolite ; 7. Berzászka (Lower Danube), "moor loess" = hydroaerolite.

Mechanical analyses with a KÖHN pipette. A = in distilled water, B = in 95% alcohol, C = in 0,1 n ammonium hydroxyde, D = in a solution of 0,1 n ammonium hydroxyde + 0,005 n sodium oxalate, E = in 0,005 n sodium oxalate. The values represent weight percentages.

Sample No.	1. A	2. A	1. B	2. B	1. C	2. C	1. D	2. D
Grain diameter, mm								
>0,1	0,0	9,0	0,0	0,0	4,7	0,0	0,0	0,0
0,1 —0,05	18,7	9,9	16,5	16,0	14,7	16,0	18,5	16,4
0,05 —0,02	46,5	48,4	70,1	72,6	44,0	50,0	42,9	46,4
0,02 —0,01	15,6	15,2	10,5	7,7	16,7	15,7	17,8	19,7
0,01 —0,005	5,9	6,7	3,4	2,0	6,0	7,7	4,5	4,1
0,005—0,002	7,5	6,5	0,4	1,3	5,2	3,8	11,4	9,5
0,002—0,001	4,6	4,1	1,3	0,4	2,0	2,8	5,3	2,0
<0,001	0,1	0,1			6,6	4,0		3,9

Sample No.	1. E	2. E	3. A	4. A	3. B	4. B	3. C	4. C
Grain diameter, mm								
>0,1	0,9	6,3	8,7	6,7	6,0	2,0	5,8	0,1
0,1 —0,05	17,8	9,4	13,6	19,5	17,3	18,2	17,3	17,3
0,05 —0,02	45,0	47,0	39,7	39,3	42,5	60,5	34,9	45,4
0,02 —0,01	16,4	16,2	14,7	16,5	17,9	12,7	14,1	17,0
0,01 —0,005	6,1	8,7	15,9	10,8	7,0	3,6	8,9	7,9
0,005—0,002	4,5	3,5	5,0	4,6	7,3	2,0	6,5	4,8
0,002—0,001	4,4	1,2	2,4	2,6			4,2	1,8
<0,001	4,7	7,7	0,0	0,0	2,0	1,0	8,4	5,7

Sample No.	3. D	4. D	3. E	4. E	5. A	6. A	5. B	6. B
Grain diameter, mm								
>0,1	6,8	2,4	2,6	1,6	0,9	1,4	2,5	1,0
0,1 —0,05	11,0	14,7	17,0	13,3	6,4	14,8	6,0	15,3
0,05 —0,02	35,0	42,4	35,3	45,4	37,0	41,5	79,3	68,3
0,02 —0,01	18,8	20,0	14,9	17,2	30,6	21,2	8,0	10,9
0,01 —0,005	6,8	13,9	1,8	6,0	20,5	10,0	1,1	2,7
0,005—0,002	17,5	3,3	18,9	12,3	2,0	6,7	2,1	0,7
0,002—0,001	0,3	0,9	8,3	2,0	1,7	2,4	1,1	1,1
<0,001	3,9	2,5	1,2	1,6	1,0	2,5		

Sample No.	5. C	6. C	5. D	6. D	5. E	6. E	7. A	7. E
Grain diameter, mm								
>0,1	4,4	0,8	0,0	2,0	0,0	3,6	4,7	2,5
0,1 —0,05	4,6	15,1	6,6	11,6	9,6	11,7	10,9	7,4
0,05 —0,02	36,0	40,3	32,7	37,3	31,2	40,3	25,6	27,2
0,02 —0,01	20,3	22,3	22,9	21,4	18,8	18,0	30,1	20,1
0,01 —0,005	13,6	7,9	8,9	4,8	6,8	7,8	15,9	16,4
0,005—0,002	5,5	9,2	25,8	16,0	20,4	11,6	8,5	12,8
0,002—0,001	5,4	1,4	2,1	2,0	10,3	5,2	2,6	3,8
<0,001	10,2	3,0	3,4	4,9	2,8	1,7	0,7	9,8

Results of silting by ATTERBERG's method

Sample No.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Grain diameter, mm						
>0,2	0,1	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1
0,2 —0,02	61,9	63,9	51,9	60,0	39,0	54,6
0,02 —0,002	23,9	23,5	23,8	24,0	29,2	24,4
<0,002	14,2	13,5	24,2	15,0	31,7	20,9

As regards the determination of the quantity of heavy minerals, the measurements were executed by taking as a starting point 80 g of loess. After the grains exceeding 0,02 mm have been separated in a bromoform solution of a specific weight of 2,9, the following results were obtained :

Sample No.	Weight of the grains > 0,02 mm, g	Quantity of the grains of a specific weight exceeding 2,9		
		in g	in weight percents of the original loess	in weight percents of the grains > 0,02 mm
1.	55,8	0,3435	0,43	0,61
2.	55,4	0,3863	0,48	0,69
3.	49,6	0,3701	0,62	1,33
4.	55,6	0,2430	0,33	0,43
5.	39,4	0,0525	0,06	0,13
6.	48,4	0,1951	0,24	0,40
7.	38,6	0,0943	0,11	0,24

These measurements do not differ from the values obtained for the previously examined land loesses, thus the quantity of the heavy minerals occurring in the loess material deposited in water does not contribute to the separation of the types, either. The optical determinations of the heavy minerals having been destroyed, I cannot establish anything regarding the probable modifications of the mineralogical composition.

BIBLIOGRAPHY

1. Alföldi Kongresszus, MTA Földtani Bizottsága 1952. évi ankétja munkálatai.
2. FÖLDEVÁRI, A.: Über die Wirkung einiger Tonstabilisatoren. Kolloid-Beihefte, **44**, 1936
3. GESSNER, H.: Die Schlammanalyse. Leipzig 1931.
4. HORUSITZKY, F.: A „mocsárlösz” terminológiájáról. Földtani Közlöny, **62**, 1932.
5. KÁDÁR, L.: A lösz keletkezése és pusztulása. Az MTA Társadalom- és Történelem Tudományok Osztályának Közleményei, **4**, 1954.
6. KRIVÁN, P.: A közép-európai pleisztocén éghajlati tagolódása és a paksi alapszelvény. M. Á. Földtani Intézet Évkönyve, **43**, 1955.
7. SCHEIDIG, A.: Der Löss. Dresden—Leipzig 1934.
8. VENDL, A.—TAKÁTS, T.—FÖLDEVÁRI, A.: A Budapest környéki löszről. Mat. Term. tud. Ért., **52**, 1934.
9. VENDL, A.—TAKÁTS, T.—FÖLDEVÁRI, A.: Újabb adatok a Börzsöny-hegység ismeretéhez. Mat. Term. tud. Ért. **54**, 1935.

HYDROAEROLITISCHE GESTEINE IM UNGARISCHEN QUARTÄR

A. FÖLDEVÁRI

Zusammenfassung

Als Mitglied einer Arbeitsgemeinschaft untersuchte der Verfasser das von H. Horusitzky und P. Treitz gesammelte quartäre Material. Er hat die granulometrische Zusammensetzung der verschiedenen Lössarten der Ungarischen Tiefebene bestimmt und schlägt zur Benennung der aus fliegendem Staube in Wasser abgelagerten Bildungen eine neue Nomenklatur vor. Gleichzeitig gibt er auch einen Vergleich der verschiedenen Methoden der mechanischen Analyse.

ГИДРОАЭРОЛИТИЧЕСКИЕ ГОРНЫЕ ПОРОДЫ В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ
ОТЛОЖЕНИЯХ ВЕНГРИИ

А. ФЁЛЬДВАРИ

Резюме

В качестве члена научного коллектива, автор принимал участие в изучении четвертичных материалов, собранных Х. Хорушицки и П. Трейцем. Был установлен механический состав разновидностей лёсса Венгерской Низменности. Для обозначения выпавшей и отложенной пыли предлагается новая номенклатура. В статье сопоставляются различные методы механического анализа.

DIE VERÄNDERLICHKEIT DER KOMPLEX-ANIONEN- POTENTIALE IN ANISODESMISCHEN UND MESODESMISCHEN STRUKTUREN*

(VORLÄUFIGE MITTEILUNG)

Von

GY. GRASSELLY

MINERALOGISCH-PETROGRAPHISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT, SZEGED

In Verbindung mit der Untersuchung der von E. SZÁDECZKY-KARDOSS eingeführten Komplex-Anionenpotentiale weist der Verfasser nach, dass in den verschiedenen anisodesmischen bzw. mesodesmischen Strukturen die Komplex-Anionenpotentiale sogar im Falle ein und desselben Komplex-Anions nicht als Werte beständigen Charakters betrachtet werden können. Die Veränderung des Potentialwertes hängt in anisodesmischen Strukturen vorwiegend mit der von einer chemischen Verbindung zur anderen möglichen Veränderung des Ionenabstandes innerhalb des Komplex-Anions ab. Der Verfasser erörtert die Notwendigkeit, die im festen Kristallgitter als Komponenten auftretenden, in physikalischem Sinne betrachteten Komplex-Anionen und die nur formellen, in geometrischem Sinne genommenen Komplex-Gruppen voneinander vom Gesichtspunkte der Berechnung des Verbindungspotentials bzw. der Gitterenergie zu unterscheiden. Er weist nach, dass in Silikaten mesodesmischer Struktur das Komplex-Anionenpotential sich mit dem Ionenabstand ebenfalls verändert, doch ist die mit dem Silifikationsgrade zusammenhängende Veränderung des Komplex-Anionenpotentials sowohl kraft ihres numerischen Wertes, als auch ihrer geochemischen Bedeutung viel wesentlicher. Die vom Masse der Tetraederverknüpfung abhängende Veränderung der Eigenschaft des SiO_4 -Tetraeders, dieses fundamentalen Bauelementes der verschiedenen Silikate, kann durch die vom strukturellen Typus und vom Silifikationsgrade abhängenden Variationen der von den Nesosilikaten zu den Tektosilikaten eine abnehmende Tendenz aufweisenden SiO_4^{4-} Komplex-Anionenpotentiale gekennzeichnet werden. Zwischen den Ergebnissen der infraroten reflexionsspektroskopischen Untersuchung der Silikate und der Veränderlichkeit der SiO_4 Komplex-Anionenpotentiale weist der Verfasser ebenfalls Zusammenhänge nach. Schliesslich erörtert er die Grundsätze der Berechnungsmethode von veränderlichen ψ/SiO_4 -Potentialen.

I. Einleitung

Eine der hauptsächlichen Bestrebungen der Geochemiker besteht in der womöglich vollständigen und quantitativen Interpretation der sich in der Natur abspielenden Vorgänge. Hinsichtlich der Reihenfolge des Ausscheidens, der Ablauffrichtung der verschiedenen möglichen Reaktionen, der Verteilung der Elemente und der Stabilität der Minerale könnte im allgemeinen eine prinzipiell quantitative Interpretation auf thermodynamischer Grundlage gegeben werden, da auch in der Natur sich jene Vorgänge abspielen, die zur Bildung einer Phase von minimaler freier Energie führen. Dieserart könnten die verschiedenen geochemischen Vorgänge in Kenntnis der möglichen Reaktionen, sowie der Werte der freien Energie oder zumindest (in einem gewissen Tem-

* Vorgetragen in der am 30. April 1958 gehaltenen Sitzung der Ung. Geologischen Gesellschaft in Budapest.

peraturbereich) der Enthalpie der entstehenden oder sich umwandelnden chemischen Verbindungen in quantitativer Hinsicht interpretiert werden und gerade diese Werte würden in allererster Linie die in Frage stehenden Vorgänge bestimmen.

Ungeachtet der zur Verfügung stehenden zahlreichen thermochemischen Angaben, stösst ihre allgemeine und systematische Anwendung zur Interpretation von geochemischen Vorgängen trotzdem auf Schwierigkeiten. Die vorhandenen Angaben beziehen sich nämlich vorwiegend auf den Standardzustand, dagegen spielen sich die magmatischen und metamorphen Vorgänge im allgemeinen unter von diesem Zustande abweichenden Umständen ab. Umsonst ist es bekannt, dass KIRCHHOFFS Gesetz den Zusammenhang zwischen den Energieänderungen und Temperaturänderungen angibt, wenn die Temperaturverhältnisse (und Druckverhältnisse) nicht bekannt sind, unter welchen die in Frage stehenden Vorgänge stattfinden und dadurch keine Möglichkeit besteht, die Standardangaben auf gegebene Temperaturverhältnisse umzurechnen.

Wir könnten versuchen, die Vorgänge mit allgemeinen Zustandsgleichungen — ohne Einsetzung von numerischen Angaben — darzustellen, wie es auch VERHOOGEN [11] in seinem die Thermodynamik der magmatischen Gasphase behandelnden Werke getan hat, wodurch wir theoretisch tatsächlich auf das Wesen der Vorgänge, auf die Bedeutung und die Zusammenhänge der den Vorgang bestimmenden Faktoren hinweisen würden; diese Beschreibung, diese Charakteristik würde aber einen vollkommen allgemeinen Charakter tragen und würde zur Vergleichung dem Wesen nach ähnlicher, in ihren Einzelheiten aber voneinander abweichender Vorgänge gerade in Ermangelung numerischer Werte keine Möglichkeit bieten.

Die obenerwähnten Schwierigkeiten haben notwendigerweise die Geochemiker veranlasst, verschiedene Annäherungsverfahren anzuwenden, die zur mit numerischen Werten durchgeführten Interpretation zumindest qualitativen Charakters der verschiedenen geochemischen Vorgänge auch in allen jenen Fällen geeignet wären, in denen der exakteste Weg, die auf thermodynamischer Grundlage durchgeführte Interpretation, sich in Ermangelung entsprechender Angaben oder der erforderlichen Kenntnis der die Vorgänge begleitenden Umstände als ungangbar erweisen würde.

Wir haben nicht vor, uns mit den verschiedenen Annäherungsverfahren, bzw. deren kritischer Gegeneinanderstellung zu befassen, wir wollen lediglich kurz darauf hinweisen, dass im allgemeinen sowohl das eine, wie das andere Verfahren — da es sich ja oft um erste Annäherungen handelt — gewisse Faktoren und deren Wirkung notwendigerweise unberücksichtigt lässt und die gegebenen Verfahren schon deshalb nur eine oder andere Seite, eine oder andere Einzelheit der stattgefundenen geochemischen Vorgänge mehr oder weniger allgemein beleuchten. Gleichzeitig können aber die ver-

schiedenen Annäherungsverfahren — oft an dasselbe Problem von verschiedenen Seiten herankommend — gemeinsam die womöglich vollständige Erschliessung und darauffolgende Lösung des Problems heranbringen.

Das weiter oben über die Annäherungsverfahren gesagte galt anfangs auch für die CARTLEDGESchen Ionenpotentiale, hauptsächlich solange es sich nur um Kationenpotentiale handelte. Den Begriff des Ionenpotentials hat bereits GOLDSCHMIDT angewendet und eben auf Grund der Ionenpotentiale konnte er z. B. die für die Sedimente bezeichnenden drei grossen Gruppen der Kationen voneinander absondern. Zur Charakterisierung der verschiedenen Kationen war aber das Kationenpotential im allgemeinen noch nicht geeignet, so war es u. a. auch zur Vergleichung der Kationen des Edelgas-Typus und des Nichtedelgas-Typus nicht brauchbar, worauf RAMBERG [5] hingewiesen hat.

Die umfassende und allgemeingültige Anwendung der Ionenpotentiale in verschiedenen Gebieten der Geochemie wurde aber nur möglich, als die Untersuchungen von SZÁDECZKY-KARDOSS [8, 9, 10] einerseits durch Einführung des Atompotentials die Vergleichung von Kationen verschiedenen Typus auf Grund der Kationen- und Atompotentiale, andererseits aber durch Einführung des einfachen und Komplex-Anionenpotentials, sowie des Verbindungspotentials die Ausbreitung der Potentialberechnung auf die einfachen und Komplex-Anionen und sogar auf Verbindungen ermöglicht haben. Im Gegensatz zu den meistens nur mit Beschränkungen anwendbaren übrigen Annäherungsverfahren hat SZÁDECZKY-KARDOSS die umfassende und allgemeine Gültigkeit seiner Potentialanschauung durch die in seinen einschlägigen Werken veröffentlichten Ergebnisse erwiesen.

Der bereits zur Erscheinung gekommene umfassende Charakter der Potentialanschauung von SZÁDECZKY-KARDOSS lässt die Verfeinerung der Potentialberechnungen als begründet erscheinen, worauf übrigens SZÁDECZKY-KARDOSS selber schon in seinem den Begriff des Komplex-Anionenpotentials zuerst erwähnenden Werke die Aufmerksamkeit gelenkt hat. Je ausdrucksfähiger die Potentialberechnung ist, desto mehr kann sie zufolge ihres umfassenden Charakters ein Verbindungsglied zwischen den mit verschiedenen Parametern arbeitenden, aber auf dasselbe Problem gerichteten Annäherungsverfahren werden.

Im weiteren werden eben mit Rücksicht darauf die Komplex-Anionenpotentiale — im Falle einiger wichtiger, für die anisodesmischen bzw. mesodesmischen Strukturen bezeichnenden Komplex-Anionen — in erster Linie aus jenem Gesichtspunkte untersucht, ob das Komplex-Anionenpotential bei einem Komplex-Anion als ein beständiger Wert betrachtet werden kann oder nicht, und wenn nicht, welche Faktoren die Veränderung des Komplex-Anionenpotentials beeinflussen. Mit besonderer Rücksicht auf die Wichtigkeit der Silikate wollen wir auch jenes Problem untersuchen, ob bei den Silikaten die für diese so bezeichnende Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder und deren

Mass durch das Komplex-Anionenpotential gekennzeichnet und ausgedrückt werden könne.

II. Begriff und Berechnung des Komplex-Anionenpotentials. Veränderlichkeit der Komplex-Anionenpotentiale und deren Ursache besonders in anisodermischen Strukturen. Formelle und in physikalischem Sinne genommene Komplex-Anionen

Das CARTLEDGESche Ionenpotential ist der Quotient der Ionenladung und des Ionenradius. SZÁDECZKY-KARDOSS [8] hat nachgewiesen, dass analog zu dem auch das Potential von einfachen und sogar Komplex-Anionen berechnet werden kann und dass der in dieser Weise erhaltene Wert für das betreffende einfache oder Komplex-Anion ebenso bezeichnend ist, wie das Kationenpotential für das einfache Kation. Dementsprechend ist das Komplex-Anionenpotential nichts anderes, als der Quotient der freien Ladung und des Radius des Komplex-Anions.

Bei der ersten Berechnung der Komplex-Ionenpotentiale hat SZÁDECZKY-KARDOSS noch die in der Geochemie von SAUKOW [6] veröffentlichte FERSMANsche Anionenradienwerte angewendet. Diese FERSMANschen Werte stellen aber eher auf Grund der einfachen Additivität der Ionenradien berechnete, und nicht auf Grund der im betreffenden Komplex-Anion tatsächlich vorhandenen Ionenabstände angegebene Radien dar.

Damit im Zusammenhange kann folgendes festgestellt werden. SZÁDECZKY-KARDOSS hat den Begriff des Komplex-Anionenpotentials in erster Linie als einen für das Komplex-Anion selbst bezeichnenden Wert eingeführt, dann hat er aus den einfachen Kationen- und Anionenpotentialen, sowie den Komplex-Anionenpotentialen die Verbindungspotentiale abgeleitet, welche Werte für die Eigenschaften und das Verhalten der ganzen chemischen Verbindung bezeichnend sind und mit welchen u. a. das Nacheinander der Minerale der magmatischen Kristallisation, die Ausscheidungsfolge — im Gegensatz zu den z. B. bei der Anwendung der Gitterenergie zu ähnlichen Zwecken auftretenden Widersprüchen — umfassend und einheitlich interpretiert werden kann.

Dementsprechend können also die Werte der Komplex-Anionenpotentiale für die allgemeine Vergleichung verschiedener Komplex-Anionen — irgendeine Eigenschaft betreffend — in solchen Fällen dienen, in denen das Komplex-Anion in sich selbst und nicht als eine Komponente eines festen Kristallgitters betrachtet wird. Es ist bekannt, dass gewisse Komplex-Anionen, u. zw. die tetraedrischen MO_4^{x-} -Oxyanionen der ein höchstes Ionenpotential besitzenden Kationen sich bereits zu Anfang der magmatischen Kristallisation im Magma bilden, es ist auch bekannt, dass bei der Auflösung, Verwitterung von gewissen chemischen Verbindungen die im Gitter vorhandenen Komplex-

Anionen unverändert in die wässrige Lösung übergehen, auch dort als Komplex-Anionen existieren und nicht in ihre Ionen dissoziieren.

Wenn es sich um die Vergleichung der Eigenschaften von in einer derartigen Schmelze oder wässrigen Lösung vorkommenden selbständigen Komplex-Anionen handelt — wenn z. B. der Vergleich der relativen Stabilität der verschiedenen möglichen tetraedrischen Komplex-Oxyanionen erwünscht ist — kann bei der Berechnung des Komplex-Anionenpotentials unserer Ansicht nach ein einheitliches Ionenmodell angewendet und der Radius des Komplex-Anions tatsächlich auf Grund der Additivität der Ionenradien angegeben werden, bzw. kann das Komplex-Anionenpotential auf dieser Grundlage berechnet werden. In diesem Falle ist das Komplex-Anionenpotential

$$\psi_{\text{komplex}} = \frac{z_k - n \cdot z_a}{2r_a + r_k},$$

in welcher (da es sich um Oxyanione handelt) n die Anzahl der Oxygene und z_k, z_a, r_k, r_a die Ladung bzw. den Radius des zentralen Kations bzw. Anions darstellt.

Die derart erhaltenen Werte sind im Falle in sich selbst untersuchter Komplex-Anionen zu Vergleichen allgemeinen Charakters geeignet. Wesentlich anders ist aber die Lage, wenn wir die Komplex-Anionen als Komponenten irgendeines festen Kristallgitters betrachten und aus den Komplex-Anionenpotentialen, sowie aus dem Kationenpotential der im Gitter vorhandenen Kationen die für die Gänze der Verbindung bezeichnenden Verbindungspotentiale von SZÁDECZKY-KARDOSS abzuleiten trachten.

In diesem Falle gelten folgende Erwägungen. Bezüglich der Komplex-Anionen erhaltenden Strukturen wurde nachgewiesen, dass es sich innerhalb des Komplex-Anions um keine Bindung rein ionischen Charakters handeln kann, so kann der Radius des Komplex-Anions nicht einfach auf additivem Wege aus den Radien des zentralen Kations und des Sauerstoffatoms angegeben werden. So nimmt z. B. in der Reihe SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^{1-} fortschreitend mit der Abnahme des Radius und der Zunahme der Ladung des zentralen Kations der ionische Charakter der Bindung ab und dementsprechend tritt der kovalente Charakter stärker hervor. Infolge der zunehmenden Polarisationswirkung des zentralen Kations steigert sich die Polarisierung des Sauerstoffatoms, das Sauerstoffatom wird in immer grösserer Masse deformiert, was sich in der zunehmenden Verminderung des Ionenabstandes offenbart.

Gegenüber der obengeschilderten und zufolge der Polarisierung die Verkürzung des Ionenabstandes herbeiführenden Wirkung des zentralen Kations muss in festen Gittern auch die kontrapolarisierende Wirkung der ausser dem Komplex-Anion im Gitter vorhandenen Kationen in Betracht gezogen werden. Die Kontrapolarisation kann gerade die Zunahme des Ionenabstandes

ergeben und kann im gegebenen Falle sogar die Radikalbildung verhindern. Zur Veranschaulichung des Phänomens führt HILLER [1] folgendes Beispiel an: im Komplex-Anion PO_4^{3-} ist der Abstand $\text{P}-\text{O}$ durchschnittlich gleich $1,56 \text{ \AA}$ und nach PAULING besteht die Resonanz der einfachen und doppelten kovalenten, sowie der ionischen Bindung. Im Falle von Ag_3PO_4 verhindert der kovalente Charakter der Bindung $\text{Ag}-\text{O}$ kraft der starken kontrapolarisierenden Wirkung des Silbers die Entwicklung von doppelten kovalenten $\text{P}-\text{O}$ -Bindungen innerhalb des Komplexes, als Ergebnis dessen sich der $\text{P}-\text{O}$ -Abstand auf $1,61 \text{ \AA}$ und im Falle von YPO_4 sogar auf $1,71 \text{ \AA}$ erhöht.

Die Veränderlichkeit des Ionenabstandes innerhalb des Komplex-Anions hängt also von der Koordinationszahl und der Kontrapolarisationsfähigkeit des ausserhalb des Komplexes vorhandenen Kations, sowie von der Polarisationsfähigkeit des zentralen Kations des Komplexes ab.

Der Ionenabstand innerhalb des Komplex-Anions kann also sogar im Falle ein und desselben Komplex-Anions von Verbindung zu Verbindung variieren, demzufolge kann sich auch der Wert des Komplex-Anionenpotentials ändern. Wenn es sich also um Komplex-Anionen des festen Kristallgitters handelt, muss im Falle exakter Untersuchungen der Radius von Komplex-Anionen auf Grund der in der betreffenden Verbindung auf röntgenographischem Wege ermittelten Ionenabstände berechnet werden, wodurch die auf die Veränderung der Ionenabstände ausgeübte gemeinsame Wirkung der obenerwähnten Faktoren implizite in Betracht gezogen wurde. Auf die Notwendigkeit der in dieser Richtung durchzuführenden Verfeinerung der Berechnungen hat SZÁDECZKY-KARDOSS in folgendem hingewiesen: »Bei der Berechnung von Tabelle III wurden übrigens die allgemein gebräuchlichen Ionenradien angewandt. Diese Zahlen können und müssen aber später verfeinert werden, u. zw. mit den von dem kovalenten bzw. heteropolaren Verbindungstyp, ferner mit den von der Koordinationszahl usw. abhängenden tatsächlichen Ionenabmessungen . . .«.

Bei Berücksichtigung des tatsächlichen Ionenabstandes kann das Komplex-Anionenpotential aus folgender Gleichung berechnet werden:

$$\psi_{\text{komplex}} = \frac{z_k - n \cdot z_a}{2a - r_k},$$

in welcher z_k, z_a die Ladung des Kations und Anions, r_k den Kationenradius und a im Falle des betreffenden Gitters den röntgenographisch ermittelten, innerhalb des Komplexes bestehenden Ionenabstand bezeichnet.

Solange wir also die Komplex-Anionen nur im allgemeinen behandeln oder die verschiedenen Komplex-Anionen von den Verbindungen abstrahiert, in sich selbst auf Grund der Komplex-Anionenpotentiale irgendeiner ihrer Eigenschaften entsprechend vergleichen wünschen, kann die Gegenüber-

stellung auf Grund der Additivität der Ionenradien, mit aus dem Ionenmodell ausgehend berechneten Komplex-Anionenpotentialwerten durchgeführt werden. Dies kann geschehen, wenn es sich z. B. um einen in einer Schmelze oder einer wässrigen Lösung vorkommenden Komplex-Anion handelt. Wenn wir aber das Potential eines im festen Gitter existierenden Komplex-Anions ermitteln wünschen, wenn wir die Verbindungen selbst untersuchen und auf Grund der Komplex-Anionenpotentiale bzw. der aus diesen abgeleiteten Verbindungspotentiale die Eigenschaften, Ähnlichkeiten und Abweichungen dieser Verbindungen zu deuten trachten, dann müssen wir zur Erreichung einer erhöhten Genauigkeit in allen Fällen auf Grund der Veränderlichkeit der Komplex-Anionenpotentiale unter Berücksichtigung der in der betreffenden Verbindung bestehenden Verhältnisse mit bestimmten Komplex-Anionenpotentialen rechnen und das Komplex-Anionenpotential auf Grund der letztangeführten Formel berechnen.

In der Tabelle No. 1 wurden einige sich auf die für anisodesmische und mesodesmische Strukturen bezeichnenden Komplex-Anionen beziehende Angaben, u. zw. der Komplex-Anionenradius und der diesem entsprechende Komplex-Anionenpotential zusammengefasst. In der Tabelle sind die von SZÁDECZKY-KARDOSS [8] angegebenen Werte, sowie die aus dem Ionenmodell ausgehend, auf Grund der AHRENSschen — auf Viererkoordination korrigierten — Kationenradien berechneten Komplex-Anionenradien und Potentialwerte angeführt. Die Minimal-, Maximal- und Durchschnittswerte der auf

Tabelle I

Die Veränderlichkeit der Radien bzw. der Komplex-Anionenpotentiale einiger Komplex-Anionen

Komplex-Anionen	Werte ¹ nach SZÁDECZKY-KARDOSS		Werte ² auf Grund der Ionenradien-additivität		Unter Berücksichtigung der Veränderung der Ionen-abstände berechnete neue Werte ³						Anzahl der unter-suchten Verbindungen
					r			ψ			
	r	ψ	r	ψ	min.	max.	durchschn.	min.	max.	durchschn.	
AlO ₄ ⁵⁻	3,15	1,59	3,28	1,52	2,82	3,08	2,92	1,62	1,77	1,70	10
SiO ₄ ⁴⁻	2,90	1,38	3,20	1,25	2,82 ³	3,15 ³	2,94 ³	1,24 ³	1,41 ³	1,35 ³	13 ³
BO ₃ ³⁻	2,68	1,12	3,01	0,99	2,29	2,67	2,50	1,12	1,31	1,19	11
AsO ₃ ³⁻	2,95	1,02	3,23	0,92	2,83	3,07	2,93	0,97	1,06	1,02	13
PO ₄ ³⁻	3,00	1,00	3,13	0,95	2,55	3,09	2,79	0,97	1,17	1,07	15
CO ₃ ²⁻	2,57	0,77	2,95	0,67	2,31	2,49	2,40	0,80	0,86	0,82	8
SO ₄ ²⁻	2,95	0,68	3,08	0,64	2,60	2,92	2,76	0,68	0,77	0,72	16
CrO ₄ ²⁻	3,00	0,67	3,29	0,60	2,71	2,85	2,74	0,70	0,73	0,72	6
NO ₃ ¹⁻	2,57	0,39	2,92	0,34	2,30	2,38	2,34	0,42	0,43	0,425	4

¹ Auf Grund der Kationenradien nach GOLDSCHMIDT und der Komplex-Anionenradien nach FERSMAN.

² Auf Grund der Kationenradien nach AHRENS und des Oxygenradius nach PAULING.

³ Die Werte beziehen sich nur auf Nesosilikate.

Grund der variierenden Ionenabstände in verschiedenen Verbindungen ein und desselben Komplex-Anions berechneten Anionenradien bzw. Komplex-Anionenpotentiale sind in der Tabelle ebenfalls angeführt. Diese Werte wurden auf Grund der in der Literatur angeführten Angaben ermittelt. Die Angaben haben wir den Jahrgängen der »Zeitschrift für Kristallographie« und »Structural Reports«, sowie dem Werke »Crystal Structures« von WYCKOFF entnommen.

Es wurde bereits erwähnt, dass SZÁDECZKY-KARDOSS die Eigenschaften der Verbindungen mit Verbindungspotentialen charakterisiert hat und auf Grund der Verbindungspotentiale die Reihenfolge der einzelnen Glieder der magmatischen oder metamorphen Mineralassoziation einheitlich zu deuten vermochte, wobei er daraus ausging, dass soweit das Kationenpotential bzw. das Anionenpotential für die entsprechenden Komponenten bezeichnend sind, soweit ist auch das Verbindungspotential für jene Verbindungen charakteristisch, die entweder ein aus einfachen Kationen und Anionen aufgebautes einfaches Koordinationsgitter, oder ein aus Kationen und Komplex-Anionen aufgebautes, also auch im physikalischen Sinne genomene Radikale enthaltendes Gitter haben. Es ist offensichtlich, dass die Verbindungspotentiale — die aus den Potentialwerten der Komponenten der Verbindung, unter Berücksichtigung der Anzahl der Komponenten additiv aufgebaut sind — nur dann für die Verbindung tatsächlich bezeichnend sind, wenn die in der betreffenden Verbindung tatsächlich geltenden Verhältnisse im Laufe der Berechnung ebenfalls in Betracht gezogen werden. Wie es aus den in der Tabelle No. 1 angeführten Angaben zu entnehmen ist, kann z. B. das PO_4^{3-} Komplex-Anionenpotential (wenigstens in den untersuchten chemischen Verbindungen) zwischen 0,97 und 1,17 variieren und dieser Minimal- bzw. Maximalwert weist im Verhältnis zum Durchschnittswert von 1,07 eine Abweichung von $\pm 9\%$ auf; oder z. B. im Falle des SiO_4^{4-} ist der minimale Potentialwert von 1,24 im Verhältnis zum Durchschnittswert von 1,35 um 8% niedriger oder im Falle des BO_3^{3-} ist das maximale Komplex-Anionenpotential von 1,31 im Verhältnis zum durchschnittlichen Potentialwert von 1,19 um 10% höher, usw. Die Anzahl der untersuchten Verbindungen ist zu gering um verallgemeinern zu können, diese wenigen Angaben genügen aber dazu, um darauf hinweisen zu können, dass es bei der Berechnung von Komplex-Anionenpotentialen, insbesondere wenn späterhin auch Verbindungspotentiale berechnet werden sollen, zweckmässig ist, die Berechnung auf Grund des tatsächlichen Ionenabstandes des in der betreffenden Verbindung vorhandenen Komplexes durchzuführen. Das dieserart erhaltene Komplex-Anionenpotential wird für das Komplex-Anion und somit auch für das daraus abgeleitete Verbindungspotential bezeichnender, als wenn wir die Berechnung auf Grund eines durchschnittlichen Ionenabstandes durchgeführt hätten, obzwar die Berechnung auch in diesem Falle bis zu einem gewissen

Grade einen Annäherungscharakter tragen wird, da bei der Berechnung des Radius das Komplex-Anion annähernd als kugelsymmetrisch betrachtet und seine vermutliche Deformation nur dahingehend in Betracht gezogen wird, dass z. B. bei einem tetraedrischen Komplex-Anion, in welchem der Abstand zentrales Kation—Oxygen in Richtung aller vier Ecken verschieden, d. h. der Tetraeder mehr oder minder deformiert ist, die Durchschnittswerte der viererlei Ionenabstände in Betracht gezogen werden.

Die mit den tatsächlichen Ionenabständen durchgeführte Berechnung stellt aber — besonders vom Gesichtspunkte der Berechnung von Verbindungspotentialen aus — nur einen Teil der Berücksichtigung der im Gitter geltenden Verhältnisse dar. Von nicht geringerer Bedeutung ist auch die Feststellung dessen, ob der in der chemischen Formel der Verbindung eventuell zum Ausdruck gelangende »Komplex-Anion« im Kristallgitter tatsächlich als ein in physikalischem Sinne genommener Komplex-Anion zugegen ist, oder es sich eventuell um eine lediglich formelle, eher in geometrischem Sinne genommene Gruppe handelt.

So hat z. B. GOLDSCHMIDT noch angenommen, dass in der Struktur des Spinells (Al_2MgO_4) ein loses Komplex-Anion, MgO_4^{6-} , vorhanden ist. Auf Grund der Untersuchung der Struktur des Spinells hat aber MACHATSCHKI [3] nachgewiesen, dass »Die geringere Raumbeanspruchung und höhere Wertigkeit des Ions Al^{3+} gegenüber dem Ion Mg^{2+} macht eine kräftige Kontrapolarisation unter Bildung eines neuen Radikals MgO_4 im Gitter ohnehin unwahrscheinlich«. Wenn wir das Verbindungspotential des Spinells bei Voraussetzung des in der chemischen Formel figurierenden, scheinbaren Komplex-Anions berechnen, so ist

$$\psi_{\text{Verbindung}} = \frac{1 \times 5,88 + 1 \times 1,75}{3} = 4,5,$$

wenn wir aber den Spinell nach MACHATSCHKI als ein Koordinationsgitter ohne Komplex-Anion betrachten, wie es bereits bei der Berechnung des Verbindungspotentialen auch SZÁDECZKY-KARDOSS getan hat, und das Verbindungspotential dementsprechend berechnen, so ist

$$\psi_{\text{Verbindung}} = \frac{2 \times 5,88 + 1 \times 3,22 + 4 \times 1,51}{7} = 3,0.$$

LEUTWEIN und DOERFFEL [2] haben in ihrem Werke bezüglich verschiedener Komplex-Anionen die EK-Werte berechnet. So haben sie u. a. im Falle der Verbindungen NaNbO_3 , CaTiO_3 , CaSiO_3 und KJO_3 auch die EK-Werte der »Komplex-Anionen« NbO_3^{1-} , TiO_3^{2-} , SiO_3^{2-} bzw. JO_3^{1-} berechnet. In den erwähnten Verbindungen wären wir auf Grund der Formel wenigstens auf den ersten Blick geneigt, auch in der Struktur das Vorhandensein der obenangeführten Komplex-Anionen vorauszusetzen. Diese Voraussetzung

würde aber der Wirklichkeit nicht entsprechen. Im Gitter des CaSiO_3 ist es nicht ganz richtig von einem SiO_3^{2-} -Anion zu sprechen, nicht als ob nach dem Beispiel der Spinellstruktur in der Struktur Komplex-Anionen nicht tatsächlich vorhanden wären, die SiO_3^{2-} Komplex-Anionen können aber in der Tat nicht abgesondert werden, demnach ist in der Struktur nicht das in der Formel figurierende Anion, sondern in Wirklichkeit SiO_4^{4-} -Tetraeder vorhanden und das SiO_3 stöchiometrische Verhältnis ergibt sich nur kraft der Verknüpfung dieser Tetraeder. NaNbO_3 , CaTiO_3 und KJO_3 stellen Strukturen des Perowskit-Typus dar, in welchen die Oktaederkomplexe NbO_6 , TiO_6 bzw. JO_6 existieren, die aber mit den auf Grund der chemischen Formeln vorausgesetzten, aber in Wirklichkeit in der Struktur nicht existierenden Komplex-Anionen nicht identifiziert werden können. Die erwähnten Verbindungen stellen einfache Koordinationsstrukturen des Perowskit-Typus ohne Radikalbildung dar, in welchen aber in physikalischem Sinne genommene Komplex-Anionen nicht wie in den anisodesmischen und mesodesmischen Strukturen abgegrenzt werden können. Es ist fraglich, inwieweit ein für ein in der Struktur in Wirklichkeit nicht existierendes Komplex-Anion berechneter EK-Wert als ein richtiger und bezeichnender Wert angesehen werden kann, und in erster Linie, inwieweit ein aus derartigen EK-Werten abgeleiteter Gitterenergiewert ein richtiges Bild über die betreffende Verbindung geben kann.

Wenn wir z. B. im Perowskit das Vorhandensein des TiO_3^{2-} Komplex-Anions voraussetzen, dann erhalten wir aus den EK-Werten nicht die tatsächliche — der Definition der Gitterenergie entsprechende — Gitterenergie, sondern bloss jene Energie, die zur Zersetzung des CaTiO_3 in Ca^{2+} - und TiO_3^{2-} -Ionen benötigt wäre:

$$U'_{\text{CaTiO}_3} = \text{EK}_{\text{Ca}} + \text{EK}_{\text{TiO}_3} = 572 \text{ Kkal/Mol.}$$

Wenn wir dagegen das Vorhandensein des Komplex-Anions voraussetzend das Verbindungspotential des CaTiO_3 berechnen wünschen, dann würde sich dessen Komplex-Anionenpotential als 0,62 bzw. das auf dieser Grundlage berechnete Verbindungspotential als 1,25 ergeben.

Dagegen kann sowohl in Hinsicht der Berechnung des EK-Wertes und daraus der Gitterenergie, als auch betreffs der Berechnung des Verbindungspotentials ein richtiges Ergebnis nur dann erzielt werden, wenn wir die tatsächliche Lage berücksichtigen, d. h. den Perowskit als das auffassen, was es ist, also als ein einfaches Koordinationsgitter ohne Komplex-Anionen. In diesem Falle wird die Gitterenergie, die vermutlich schon als der richtige Gitterenergiewert betrachtet werden kann:

$$U_{\text{CaTiO}_3} = \text{EK}_{\text{Ca}} + \text{EK}_{\text{Ti}} + 3 \text{EK}_\text{O} = 3647 \text{ Kkal/Mol}$$

und das auf dieser Grundlage berechnete Verbindungspotential: 2,53.

Das Obengesagte nebeneinandergestellt kann es nur nach dem Studium der Struktur der verschiedenen Verbindungen und des innerhalb des in der Verbindung angenommenen — und in der chemischen Formel zum Ausdruck gelangenden — Komplex-Anions vorherrschenden Bindungscharakters festgestellt werden, ob der Komplex tatsächlich als ein Komplex-Anion im physikalischen Sinne des Wortes betrachtet werden könne oder ob es sich nur um einen formellen, in geometrischem Sinne genommenen Komplex (Strukturen ohne Radikalbildung) handle. In festen Kristallgittern ist also die Berechnung des Komplex-Anionenpotentials nur dann begründet, wenn das Vorhandensein des Komplex-Anions durch die Struktur, sowie den Bindungscharakter bestätigt wird. Vom Gesichtspunkte der Berechnung der Verbindungspotentiale aus ist die Berücksichtigung dieses Problems ebenso wichtig, wie die Überwachung der innerhalb der Komplex-Anionen auftretenden Variationen des Ionenabstandes.

III. Der Zusammenhang der Veränderung des SiO_4^{4-} Komplex-Anionenpotentials mit dem Silifikationsgrad

Auf Grund des Vorhergehenden ist also das Komplex-Anionenpotential variabel und diese Veränderlichkeit stellt ein Ergebnis der innerhalb des Komplexes auftretenden Variationen der Ionenabstände dar.

Eine durch ähnliche Ursachen hervorgerufene Fluktuation kann auch beim SiO_4^{4-} Komplex-Anionenpotential in verschiedenen Silikaten beobachtet werden. Nach den zur Verfügung stehenden Angaben variiert z. B. in Nesosilikaten der Abstand $\text{Si}-\text{O}$ zwischen 1,61 und 1,81 Å und dementsprechend ändert sich auch der Wert des Komplex-Anionenpotentials zwischen 1,42 und 1,24. Der frühere, auf Grund des durch FERSMAN angegebenen SiO_4 -Radius berechnete Wert ist 1,38.

Die durch die Änderung des Ionenabstandes verursachte Potentialänderung kann also auch bei den Silikaten beobachtet werden, unserer Ansicht nach ist aber eine mit den strukturellen Eigentümlichkeiten zusammenhängende andere Variation des Komplex-Anionenpotentials — u. zw. nicht nur zufolge ihres numerischen Wertes, sondern eher mit Rücksicht auf ihre geochemische Bedeutung — bedeutend wichtiger.

Als für die Silikate besonders bezeichnend gilt einerseits das Vorhandensein von SiO_4 -Tetraedern in der Struktur, andererseits aber die Verknüpfungsart dieser Tetraeder, der Polymerisationsgrad.

Es kann vorausgesetzt werden, dass der SiO_4 Komplex-Anion in einer Struktur, in welcher nur selbständige, nur mit anderen Kationen verbundene SiO_4 -Gruppen vorkommen, wie z. B. in den Nesosilikaten, andere physikalische Eigenschaften aufweist, als in einer Struktur, in welcher alle Oxygene

aller Tetraeder mit einem anderen Tetraeder gemeinsam sind, wie in den Tektosilikaten, um nur die beiden extremen Fälle zu erwähnen.

Wenn das Komplex-Anionenpotential die Eigenschaften des Komplex-Anions tatsächlich gut charakterisiert — und die von SZÁDECZKY-KARDOSS bisher erzielten Ergebnisse bestätigen dies — dann müssen wir mit den Variationen des numerischen Wertes des Komplex-Anionenpotentials auch jene Änderungen der Eigenschaften der SiO_4 -Tetraeder, dieser fundamentalen Bausteine aller Silikate ausdrücken können, die sich aus der allmählich fortschreitenden Verknüpfung, der Polymerisation ergeben. Gleichzeitig müssen wir aber die Richtigkeit dieser Voraussetzung mit den Resultaten irgendeiner exakten physikalischen Untersuchung unterstützen.

SCHAEFER, MATOSI, WIRTZ und KRÜGER [4, 7] haben die infraroten Reflexionsspektren verschiedenen strukturellen Typen angehörender Silikate untersucht, um festzustellen, ob aus dem Spektrum die Eigenschwingungen des SiO_4 -Tetraeders nachgewiesen werden können, und im bejahenden Falle: welchen Einfluss auf diese die Polymerisation ausübt. Es wurde festgestellt, dass zwischen 8 und 12 μ bei allen Silikaten eine Reflexionsbande auftritt, deren Aufspaltung von einem Silikat zum anderen variiert, und dass diese Bande mit den Schwingungen des SiO_4 -Tetraeders in Verbindung steht. Des weiteren wurde festgestellt, dass die Wellenlänge der Reflexionsmaxima sich bei zunehmender Verknüpfung der Tetraeder immer mehr gegen die kürzere Wellenlänge verschiebt. Die Wellenlänge der Reflexionsmaxima verschiebt sich von den Nesosilikaten zu den Tektosilikaten von 12 μ allmählich bis zu 8 μ . Aus den Ergebnissen der von diesen Verfassern durchgeführten Untersuchungen wurde die Abb. 1 zusammengestellt.

Somit ist ein Beweis dafür, dass die Eigenschaft des SiO_4 -Tetraeders zufolge der Verknüpfung sich ändert, auf Grund einer exakten physikalischen Untersuchung gegeben. Jetzt müssen wir noch Mittel und Wege finden, um das Komplex-Anionenpotential zur Ausdrückung dieser Änderung geeignet zu machen.

Stellen wir in den Mittelpunkt unserer Betrachtungen den SiO_4 -Tetraeder, der in Silikaten aller Typen gleichermaßen vorkommt, sowie die Veränderung, die in den SiO_4 -Tetraedern vom Masse der Verknüpfung d. h. vom Silifikationsgrade abhängig eintritt. Bei der Berechnung des für die in verschiedenen strukturellen Typen vorkommenden SiO_4 -Tetraeder bezeichnenden Komplex-Anionenpotentials — welchen wir im folgenden als ψ/SiO_4 -Potential bezeichnen, wodurch wir darauf hinweisen, dass jeder angeführte Wert sich auf eine einzelne SiO_4 -Gruppe bezieht — wird also auch der Silifikationsgrad in Betracht gezogen, u. zw. mit Berücksichtigung der Anzahl der kraft der Verknüpfung gemeinsam gewordenen Oxygene. ψ/SiO_4 ist der Ausdruck des veränderlichen SiO_4 Komplex-Anionenpotentials.

Bei der Darstellung des Prinzips der Berechnungsmethode wird der

aus dem im Durchschnitt sich auf $1,62 \text{ \AA}$ belaufenden Si—O-Abstand berechnete Mittelwert $1,40$ des Komplex-Anionenpotentials verwendet. Bei sich auf verschiedene Silikate beziehenden Berechnungen müssen diese naturgemäss auf Grund der in der betreffenden Verbindung geltenden Ionenabstände durchgeführt werden, wodurch auch die durch die Änderung des Ionenabstandes verursachte Potentialänderung berücksichtigt wird.

Bei *Nesosilikaten* beträgt das Komplex-Anionenpotential, da im Gitter selbständige SiO_4 -Tetraeder existieren, $1,40$.

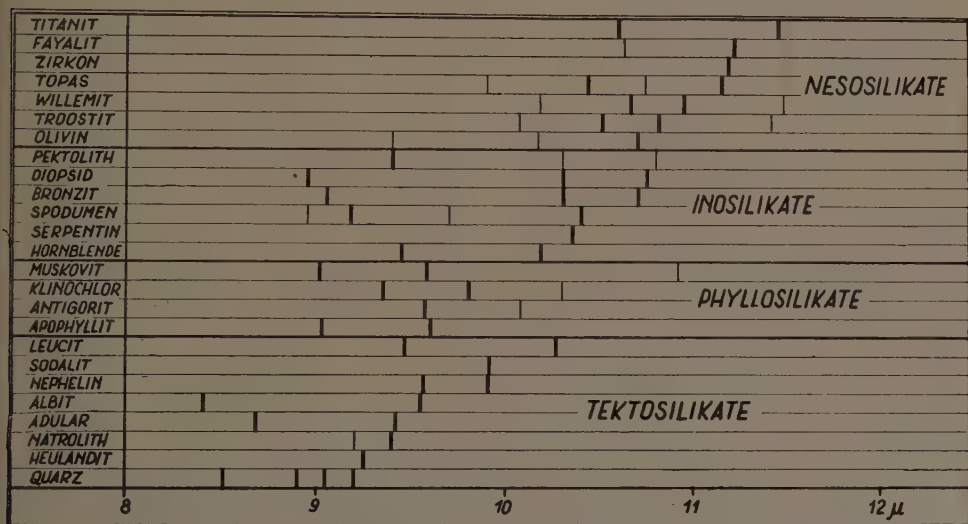


Abb. 1. Verschiebung der Wellenlänge der Reflexionsmaxima im infraroten Spektrum der Silikate in Funktion des Silifikationsgrades

Bei *Sorosilikaten* werden zwei Tetraeder mittels eines gemeinsamen Oxygens zu einem $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ Komplex-Anion verknüpft. Aus dem für den SiO_4 -Tetraeder berechneten Komplex-Anionenpotential beläuft sich der auf ein Oxygen entfallender Potentialteil auf $0,35$. Da zwei Tetraeder verknüpft werden, wird das Doppelte des Komplex-Anionenpotentials genommen und daraus der auf ein Oxygen entfallende Potentialteil in Abzug gebracht, d. h. $2 \times 1,40 - 1 \times 0,35 = 2,45$. Der dieserart erhaltene Wert stellt also das Potential des für die Sorosilikate bezeichnenden $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ Komplex-Anions dar. Da wir daraus ausgegangen sind, dass wir bei den verschiedenen Silikaten die durch Polymerisation hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen des fundamentalen Bauelementes, des SiO_4 -Tetraeders mit den Variationen des SiO_4 Komplex-Anionenpotentials auszudrücken trachten, müssen bei den Sorosilikaten, sowie bei anderen, durch die Verknüpfung mehrerer Tetraeder zustandegewonnenen Komplex-Anionen ausser dem Potentialwerte der Komplex-

Anionen auch die für die einzelnen SiO_4 -Tetraeder der Gruppe kennzeichnenden Potentialwerte berechnet werden. Im gegebenen Falle ist dies die Hälfte des aus der Verknüpfung zweier Tetraeder entwickelten Komplex-Anionenpotentials, d. h. 1,22.

Der Gang der Berechnungen ist bei den *Inosilikaten* und den übrigen Gruppen ähnlich. Gerade in Verbindung mit dem bei den Pyroxenen allgemein angenommenen $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ Komplex-Anion möchte ich darauf hinweisen, dass es bis zu einem gewissen Grade willkürlich ist, welchen Teil der aus SiO_4 -Tetraedern zusammengesetzten Kette, Bande oder gar Schicht wir gerade bei den Pyroxenen, aber auch bei Amphibolen oder Phyllosilikaten hervorheben, als den für die Gruppe bezeichnenden Komplex-Anion betrachten und auch in der chemischen Formel ausdrücken. So könnten wir bei Pyroxenen auch SiO_3^{2-} oder bei Phyllosilikaten $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ anstatt des allgemeingebrauchlichen $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ schreiben. Gerade aus diesem Gesichtspunkte erscheint es als begründet, nicht den in der chemischen Formel zum Ausdruck gelangenden Komplex-Anion bzw. dessen Potentialberechnung, sondern eher den in allen Strukturen gegenwärtigen und dafür bezeichnenden SiO_4 -Tetraeder bzw. dessen Potentialberechnung in den Mittelpunkt der Untersuchungen zu stellen, beziehungsweise als die Grundlage unserer Berechnungen zu betrachten.

Die Mittelwerte der für die in den einzelnen strukturellen Typen gegenwärtigen SiO_4 -Tetraeder bezeichnenden ψ/SiO_4 Potentiale sind in der Tabelle No. 2 zusammengefasst, wobei gleichzeitig auch die auf Grund der Durchschnittswerte der innerhalb der einzelnen Gruppen tatsächlich bestehenden Si—O-Abstände berechneten ψ/SiO_4 -Potentiale angeführt sind. Die Änderungen der in der letzten Spalte der Tabelle zusammengefassten und auf Grund der an 34 Silikaten und 5 SiO_2 -Modifikationen für die einzelnen Gruppen festgestellten Si—O Ionenabstände unter Berücksichtigung der Tetraederverknüpfungen berechneten ψ/SiO_4 -Potentiale geben eine gute Bestätigung jener Ausgangsannahme, dass bei Anwendung einer geeigneten Berechnungsmethode die Verknüpfung der Tetraeder, der Silifikationsgrad in Betracht gezogen werden müsse und diese auch mit den Potentialwerten ausgedrückt werden könne. Dies bedeutet, dass der Silifikationsgrad, sowie die in den Eigenschaften der SiO_4 -Tetraeder durch die Polymerisation hervorgerufenen und durch die Ergebnisse der infraroten Spektroskopie bestätigten Änderungen durch ψ/SiO_4 Potentiale ausgedrückt und gekennzeichnet werden können.

Der in der Tabelle No. 2 bei den Tektosilikaten angeführte Wert von 0,70 ist eigentlich ein für einen einzigen Tetraeder des Si_4O_8^0 bzw. SiO_2^0 »Komplexes« bezeichnendes Potential, das gleichzeitig auch als das Verbindungspotential des Quarzes betrachtet werden kann. In einem seiner Aufsätze nimmt SZÁDECZKY-KARDOSS [8] unabhängig von diesem Gedanken-

gange an, dass das Verbindungspotential des Quarzes eventuell als 0,69 angegeben werden könne, obzwar er für dieses im allgemeinen den Wert von 1,38 anführt.

Bei wirklichen Tektosilikaten, in deren Struktur also auch AlO_4 -Tetraeder zugegen sind, kann der Gang der Berechnungen schematisch im folgenden zusammengefasst werden. So ist z. B. im Falle des AlSiO_4^{1-} -Komplex-Anions, wenn wir das durchschnittliche Komplex-Anionenpotential des AlO_4^{5-} als 1,70 und daher den auf ein Oxygen entfallenden Potentialwert als 0,42, des weiteren das durchschnittliche Anionenpotential des SiO_4^{4-} als 1,40 und so den auf ein Oxygen entfallenden Potentialwert als 0,35 annehmen, das auf ein AlO_4 -Tetraeder berechnete Potential: $1 \times 1,70 - 2 \times 0,42 = 0,86$, und das auf ein SiO_4 -Tetraeder berechnete Potential: $1 \times 1,40 - 2 \times 0,35 = 0,70$. Da im erwähnten Komplex $\text{Al}:\text{Si} = 1:1$ ist, ist das AlSiO_4^{1-} -Komplex-Anionenpotential 1,56, bzw. der auf ein $(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4$ -Tetraeder entfallende Wert, das $\psi/(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4$ -Potential, dessen Hälfte, d. h. 0,78.

Tabelle 2

Die Veränderung des ψ/SiO_4 Potentials mit dem Grade der Silifikation

Si : O	Strukturtyp	Komplex-Anionen	ψ komplex	ψ/SiO_4^{1-} berechnet auf Grund	
				des durchschnittlichen Si—O Abstandes von 1,62 Å	des Durchschnitts der in den einzelnen Gruppen existierenden Ionenabstände
1 : 4	Nesosilikate	SiO_4^{4-}	1,40	1,40	1,35
1 : 3,5	Sorosilikate	$\text{SiO}_2\text{O}_7^{3-}$	2,44	1,22	1,20
1 : 3	Cyclosilikate	$\text{Si}_3\text{O}_9^{3-}$	3,15	1,05	1,07
		$\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$	6,30		
1 : 3	Pyroxene	$\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$	2,10	1,05	1,05
1 : 2,75	Inosilikate Amphibole	$\text{Si}_4\text{O}_{11}^{4-}$	3,85	0,96	0,96
1 : 2,5	Phyllosilikate	$\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$	3,50	0,87	0,89
1 : 2	Tektosilikate bzw. SiO_2	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8^{2-}$	3,20	0,80	0,76
		$\text{AlSi}_3\text{O}_8^{1-}$	2,96	0,74	0,72
		Si_4O_8^0	2,80	0,70	0,72

Auf Grund der in der Tabelle No. 2 angeführten Angaben weist also ψ/SiO_4 , d. h. das auf ein SiO_4 -Tetraeder berechnete Komplex-Anionenpotential von den Nesosilikaten zu den Tektosilikaten eine fallende Tendenz auf, was in anschaulicher Weise durch die Abb. 2 dargestellt wird. In dieser Abbildung

bezeichnen die an der ausgezogenen Linie stehenden Punkte die für die Neso-, Soro-, Ino- und andere Gruppen charakteristischen, auf Grund des mittleren Si—O-Abstandes von 1,62 Å berechneten ψ/SiO_4 -Potentiale, während die ausserhalb der Geraden stehenden Punkte die innerhalb der einzelnen Gruppen auf Grund des Mittelwertes der tatsächlichen Si—O-Abstände berechneten ψ/SiO_4 -Potentiale angeben.

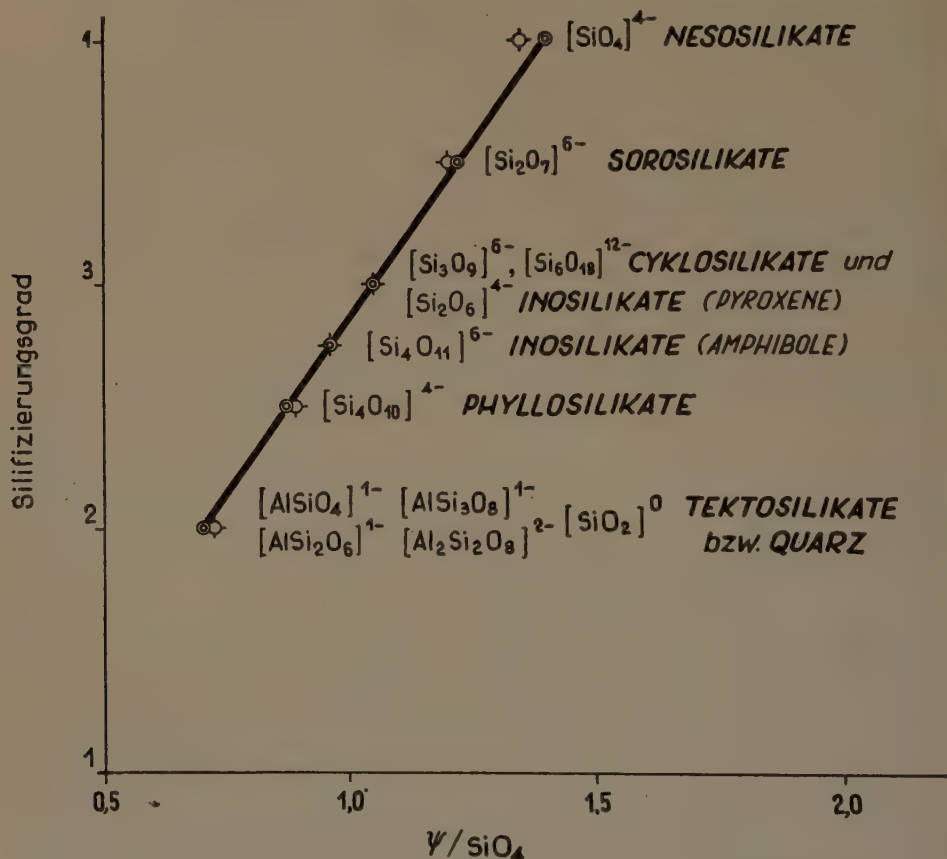


Abb. 2. Veränderungen der ψ/SiO_4 -Potentiale in Funktion des Silifikationsgrades

SZÁDECZKY-KARDOSS [8] hat sich bereits mit dem Gedanken beschäftigt, dass bei den Silikaten zufolge der Tetraederverknüpfung der Potentialwert im Verhältnis zu dem von ihm für den selbständigen SiO_4 Komplex-Anion angegebenen durchschnittlichen Potential von 1,38 mutmasslich sich verringert, damals aber, bei der ersten Anregung der Frage hat er den Potentialabfall in Beziehung zu den in den verschiedenen Strukturen kennzeichnenden vollständigen Komplex-Anionen, also den Komplex-Anionen $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ und $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ erwartet. Die Resultate der gegenwärtigen Unter-

suchungen bestätigen aber die Richtigkeit jener Annahme von SZÁDECZKY-KARDOSS, wonach im Verlaufe der Verknüpfung das Komplex-Anionenpotential abnimmt, dieser Abfall aber nach den erzielten Angaben sich in den verschiedenen Strukturen bei den auf ein Tetraeder berechneten Komplex-Anionenpotentialen manifestiert, was durch das ψ/SiO_4 -Potential ausgedrückt wird.

Aus der Vergleichung der Abb. 1 und 2 kann es festgestellt werden, dass der Wert der die Veränderlichkeit des SiO_4^{4-} Komplex-Anions ausdrückenden ψ/SiO_4 -Potentiale von den Nesosilikaten zu den Tektosilikaten fortschreitend abnimmt und dass diese Veränderung als der Ausdruck der im Laufe der Verknüpfung eingetretenen Eigenschaftsänderungen der Grundbausteine aller Silikate, der SiO_4 -Tetraeder aufgefasst werden kann und dass die Veränderungen der für die verschiedenen Silikattypen berechneten ψ/SiO_4 -Werte mit den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen in vollem Einklang stehen. Die Resultate der exakten physikalischen Untersuchungen bestätigen die Richtigkeit der sich auf die Veränderlichkeit des SiO_4 Komplex-Anions beziehenden Anschauung, dagegen hat das SiO_4 Komplex-Anionenpotential in der Gestalt der durch die neue Berechnungsmethode erzielten ψ/SiO_4 -Werte ein erhöhtes Ausdrucksvermögen gewonnen, was bei der Berechnung des Verbindungspotentials der Silikate, bei der Interpretation des Problems der Ausscheidungsfolge, sowie bei der auf Grund der Komplex-Anionenpotentiale bzw. Verbindungspotentiale durchgeführten Untersuchung der Stabilität der Silikate eine besondere Bedeutung erhält. Das Studium der Probleme nach diesen Gesichtspunkten ist gegenwärtig im Gange.

Schliesslich wollen wir kurz darauf hinweisen, dass für die andere grosse Gruppe der mesodesmischen Strukturen, die Borate, die Verknüpfung der BO_3 -Gruppe ebenso bezeichnend ist, wie bei den Silikaten jene der SiO_4 -Tetraeder und dass bei der Berechnung des BO_3^{3-} Komplex-Anionenpotentials — nach der Analogie der Silikate — die einerseits durch die Variationen des Ionenabstandes und andererseits des Verknüpfungsgrades der BO_3 -Gruppen auf die Potentialänderungen ausgeübte Wirkung ebenfalls in Betracht gezogen werden kann. Die derart berechneten ψ/BO_3 -Potentiale weisen bei der zunehmenden Koppelung der Gruppen ebenfalls eine abfallende Tendenz auf. Die Polymerisation kann also auch bei den Boraten durch das Komplex-Anionenpotential ausgedrückt werden. Es wäre vorteilhaft zu wissen, inwieweit das infrarote Spektrum verschiedenen strukturellen Typen angehörender Borate mit der nachgewiesenen Potentialabnahme in Verbindung gebracht und ob auch hier ein solcher Zusammenhang beobachtet werden könne, wie bei den Silikaten zwischen der Änderung des Komplex-Anionenpotentials und der vom Polymerisationsgrade abhängenden Verschiebung der für die Gruppe bezeichnenden Bande.

SCHRIFTTUM

1. HILLER, J. E.: Grundriss der Kristallchemie. Berlin 1952.
2. LEUTWEIN, F. und DOERFFEL, K.: Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse, unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie. *Geologie*, **5**, 66. 1956.
3. MACHATSCHKI, F.: Zur Spinellstruktur. *Z. f. Krist., Abt. A.* **80**, 416. 1931.
4. MATOSSI, F. und KRÜGER, H.: Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silikaten. *Z. f. Phys.*, **99**, 1. 1936.
5. RAMBERG, H.: Relative stabilities of some simple silicates as related to the polarization of the oxygen ions. *Amer. Min.*, **39**, 256. 1954.
6. SAUKOW, A. A.: Geochemie. Berlin 1953.
7. SCHAEFER, CL., MATOSSI, F. und WIRTZ, K.: Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silikaten. *Z. f. Phys.* **89**, 210. 1934.
8. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Vorläufiges über Anionenpotentiale und Verbindungspotentiale. *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.*, **2**, 285., 1954.
9. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Das Verbindungspotential und seine Beziehungen zum Schmelzpunkt und zur Härte. *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.*, **3**, 105. 1955.
10. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: *Geokémia*. Budapest 1955.
11. VERHOOGEN, J.: Thermodynamics of a magmatic gas phase. *Univ. Calif. Pub. Bull. Dept. Geol. Sci.* **28**, 91. 1949.

VARIABILITY OF THE COMPLEX ANIONIC POTENTIAL IN ANISODESMIC AND MESODESMIC STRUCTURES (PRELIMINARY REPORT)

GY. GRASELLEY

Abstract

In connection with the investigation of the complex anionic potentials, introduced by E. SZÁDECZKY-KARDOSS, the author demonstrates that in the various anisodesmic and mesodesmic structures the complex anionic potentials cannot be considered as values of permanent character even in the case of the same complex anion. The variation of the potential values depends in anisodesmic structures on the possible variation of the distance within the complex anion from one chemical compound to another. The author discusses the necessity of distinguishing the physically interpreted complex anions, appearing in the solid crystal lattice, from the geometrically interpreted formal complex groups, from the point of view of the calculation of the compound potential and the lattice energy, respectively. He demonstrates that in silicates of mesodesmic structure the complex anionic potential varies with the modification of the distance, yet in consequence of its numerical value as well as of its geochemical significance the variation of the complex anionic potential, connected with the degree of silification proves to be considerably more significant. The alternations, depending on the degree of tetrahedral connection, of properties of the SiO_4 tetrahedron, this fundamental structural element of the various silicates, can be characterized by the variations depending on the structural type and the degree of silification of the SiO_4^{4-} complex anionic potentials, showing from the nesosilicates to the tectosilicates a decreasing tendency. Between the results of the infra-red reflection spectroscopic examination of silicates and the variability of the SiO_4 complex anionic potentials the author discloses an interdependence. Finally he discusses the principles of the computation methods of variable ψ/SiO_4 potentials

ИЗМЕНЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНОГО АНИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА В АНИЗОДЕСМИЧЕСКИХ И МЕЗОДЕСМИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

ДЬ. ГРАССЕЛЛИ

Резюме

В связи с изучением комплексного анионного потенциала, введенного Э. Садецки-Кардошом, автор доказывает, что комплексные анионные потенциалы в различных анизодесмических и мезодесмических структурах даже в случае одного и того же аниона не могут считаться величинами постоянного характера. Изменение величин потенциалов в анизодесмических структурах главным образом зависит от возможных изменений ионных расстояний в пределах комплексного аниона от одного химического соединения к другому. Автор обсуждает необходимость различать рассмотренные в физическом понимании комплексные анионы, появляющиеся в твердой кристаллической решетке в качестве компонентов, и лишь формальные, рассмотренные в геометрическом понимании комплексные группы с точки зрения расчета потенциала соединения и энергии решетки. Он доказывает, что в силикатах мезодесмической структуры комплексный анионный потенциал изменяется вместе с изменениями ионного расстояния, однако изменение комплексного анионного потенциала, связанное с степенью силификации, благодаря своей численной величины, а также своего геохимического значения является намного более существенным. Изменение свойств тетраэдра SiO_4 , этого основного структурного элемента различных силикатов, зависящее от степени связывания тетраэдров, может быть характеризовано зависящими от структурного типа и от степени силификации изменениями SiO_4^{4-} комплексных анионных потенциалов, показывающими уменьшающуюся от незосиликатов до тектосиликатов тенденцию. Между результатами инфракрасного рефлектоспектроскопического анализа силикатов и изменчивостью SiO_4 комплексных анионных потенциалов автор также обнаруживает соотношения. В закончении он излагает принципы методов, применяемых для расчета изменчивых ψ/SiO_4 потенциалов.

DIE PHYSIKALISCHEN GRUNDLAGEN DER GEOCHEMISCHEN POTENTIALBERECHNUNG

Von

B. KLIBURSKY

EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

Bei der Untersuchung der physikalischen Realität und der Daseinsberechtigung der in der Geochemie gebräuchlichen Potentialbegriffe (Verbindungspotential und Redoxpotential) stellt der Verfasser fest, dass die Daseinsberechtigung des Begriffes Verbindungspotential besteht und dass dieses eine physikalische Realität hat. Die Daseinsberechtigung des Redoxpotentials besteht ebenfalls, obzwar es unter den aus extremen, durch Versuche nachweisbaren und sich in komplexer Weise verflechtenden Faktoren zusammengesetzten Umständen des geologischen Milieus ihre physikalische Realität bis zu einem gewissen Grade verlieren kann.

Wenn wir die Geochemie zeitgemäss, durch Abänderung der bisherigen Bestimmungen derart definieren, dass sie jene Wissenschaft ist, die die Verteilung und die Kombinationen aller in der Natur vorkommenden Isotope in der Erde und im Kosmos pragmatisch verfolgt, dann müssen wir jene physikalischen und chemischen Gesetzmässigkeiten suchen, die die einzelnen Isotope in ihren gegenwärtigen Zustand gebracht haben.

Im Laufe der letzten Jahre hat sich eine ganze Reihe von Forschern mit der Bestimmung der zwischen den Atomen bestehenden Bindungskraft durch exakte theoretische Methoden oder auf empirischem Wege befasst. Zweck dieser Bestrebungen bestand darin, zur Beschreibung der zwischen den Atomen bestehenden Bindungskraft eine exakte theoretische Formel zu finden, sowie die aus der Grösse der Bindungskraft hervorgehenden praktischen physikalischen und chemischen Vorgänge zu verfolgen.

Bei der Lösung wissenschaftlicher Probleme prinzipiellen Charakters besteht die Bestrebung, dem Naturvorgang womöglich genau folgen zu können. In solchen Fällen wird zur Lösung der Probleme auch die höhere Mathematik herbeigezogen, wobei die Anschaulichkeit und die Möglichkeit einer einfachen praktischen Berechenbarkeit unbetrachtet gelassen werden. Im Falle einer praktischen Anwendung ist es aber zweckmässig, eine einfache mathematische Formulierung zu suchen, die selbstverständlich kein exaktes Naturgesetz darstellt; sondern nur eine gute praktische Approximation der realen Naturfakta bietet bzw. diese in einfacher Form ausdrückt.

In der theoretischen Physik tritt im allgemeinen die vorstehende Bestrebung hervor. Es wird danach getrachtet, die Naturerscheinungen auch dann genau, meistens mit Differentialgleichungen zu beschreiben, wenn diese Differentialgleichungen nicht immer eine einfache Lösung haben.

Die Geochemie sucht die praktischen Auswirkungen der physikalischen und chemischen Vorgänge unter extremen, auf experimentalem Wege oft gar nicht verfolgbaren Umständen. Die Geochemie trachtet deshalb nach einfachen, annähernden Lösungen, sie macht selten von Differentialgleichungen Gebrauch und macht sich an die Erscheinungen meistens mit algebraischen Zusammenhängen ersten Grades heran.

Eines der sehr zeitgemässen und bedeutsamen Probleme der Geochemie besteht darin, was bei der Kristallisation des Magma die Ausscheidungsfolge bestimmt. Die Lösung muss selbstverständlich in mechanistischem Sinne gesucht werden, darum müssen als grundlegende Ursache die zwischen den Ionen oder Atomen tätigen Energien, Kräfte oder das auftretende Potential bezeichnet werden. Bei der Entscheidung dieses Problems sind die angeführten Lösungen ausnahmslos mehr oder weniger massgebend, im Grunde genommen ist aber keine von ihnen dermassen exakt, dass gegen die Anwendung irgendeines der Begriffe jemand, der einen anderen Begriff anwendet, die Anklage der »Unexaktheit« erheben könnte. Vom Gesichtspunkte der Exaktheit aus können die erwähnten Begriffe auch darum nicht unterschieden werden, weil sie, wie wir es weiter unten darlegen werden, voneinander abgeleitet werden können.

Nach der theoretischen physikalischen Anschauung ist die Beschreibung irgendeiner Erscheinung durch eine mehrvariable Differentialgleichung im allgemeinen dann möglich, wenn deren Lösungen willkürlich ausgewählte Funktionen mit den zur Lösung des Problems geeigneten Randbedingungen darstellen. Die in der Biochemie gebräuchlichen Gleichungen können wir erhalten, wenn wir obenerwähnte Differentialgleichungen vereinfachen und jene Glieder weglassen, die nach unserem Ermessen bei der Beschreibung des Phänomens praktisch nicht in entscheidender Weise in Betracht kommen.

Die erste empirische Tatsache, die sich auf die zwischen den Ionen auftretenden Kräfte bezieht, besteht darin, dass diese Kräfte bei erster Approximation COULOMBSche Kräfte darstellen. Für das unter der Einwirkung dieser Kräfte entstandene Kraftfeld ist es bezeichnend, dass es wirbelfrei ist, demnach kann die Feldstärke in welchem Punkte immer mit dem nach dem Abstand berechneten negativen Differentialquotienten der Potentialfunktion ausgedrückt werden.

Demnach besteht zwischen der Feldstärke (E) d. h. der auf die Einheitsladung (e) wirkenden COULOMBSchen Kraft und dem Potential (φ) folgender Zusammenhang (punktartige Ladungen vorausgesetzt):

$$E = \frac{e}{r^2} = \frac{\partial \varphi}{\partial r}. \quad (1)$$

Dieselbe Gleichung auf das Potential gelöst:

$$\varphi = \int_{\infty}^r \frac{c}{e^2} dr = \left[\frac{c}{r} \right], \quad (2)$$

was bedeutet, dass das nach dem Wege berechnete Integral der Feldstärke mit der Potentialdifferenz gleich ist.

Definitionsartig wird als Potential jene Arbeit bezeichnet, die wir an der Einheitsladung durchführen, um diese aus der Unendlichkeit in den Abstand r von dieser Ladung zu bringen (s. Gleichung 2).

Die ganze Feldenergie vom Abstand r bis zur Unendlichkeit erhalten wir dadurch, dass wir das Potential mit der Hälfte der Ladungsmenge ($e/2$) multiplizieren.

Der erste negative Differentialquotient des Potentials gibt nach dem Abstand die Feldstärke, während der zweite Differentialquotient des Potentials ebenfalls nach dem Abstand die Elektronendichte angibt. Die durchschnittliche Dichte ist in einer Kugel mit dem Radius r :

$$\frac{O^2 \varphi}{\partial r^2} = \frac{ce}{r^3}. \quad (3)$$

$\frac{ce}{r^3}$ entspricht dem Begriffe der Elektronendichte, da es nichts anderes ist, als die in einer Kugel mit Einheitsvolumen vorhandene Ladungsmenge.

Die aus der COULOMBSchen Anziehungskraft durch Differenzierung bzw. Integration erhaltenen Gleichungstypen sind in der Geochemie für die Charakteristik der zwischen den Ionen bestehenden Kohäsionskraft bzw. Energie alle gebräuchlich. Die Energiewerte $\frac{e^2}{2r}$ wurden mit verschiedenen Modifikationen von FERSMAN, KAPUSTINSKY, DOERFFEL u. a., die Potentialwerte $\frac{e}{r}$ von SZÁDECZKY-KARDOSS und die Elektronendichte $\frac{ce}{r^3}$ von SANDERSON angewendet. Alle diese Werte hängen von zwei Veränderlichen, u. zw. von der Ladung bzw. Wertigkeit und vom Abstand ab, wobei r überall den Ionenradius bezeichnet.

Die Feldstärke wird in der Geochemie gewöhnlich nicht angewendet, da sie im Gegensatz zu den vorhererwähnten skalaren Grössen eine Vektorgrosse darstellt. Die Anwendung von Vektorgrossen ist unbequem, da es bei ihrer Summierung nicht möglich ist, ausschliesslich grössenmässige Operationen durchzuführen, sondern auch ihre Richtung berücksichtigt werden muss.

Das zwischen den Ionen liegende Kraftfeld kann aber durch die COULOMBSche Kraft allein nicht charakterisiert werden, da zwischen den Ionen ausser

der COULOMBSchen Kraft auch VAN DER WAALSSche Kräfte auftreten; ausserdem treten zwischen den Ionen, wenn diese zu nahe zueinander kommen, auch Abstossungskräfte auf. Betrachten wir nun die Frage, inwieweit der Geochemiker berechtigt ist, diese Kräfte unberücksichtigt zu lassen.

Die VAN DER WAALSSchen Kräfte werden den COULOMBSchen Kräften hinzugefügt. Die VAN DER WAALSSchen Kräfte entstehen dadurch, dass die sich in den Ionen formenden Dipole einander anziehen (Induktionseffekt, Dispersionseffekt usw.). Diese Kraft steht aber nur mit der siebenten Potenz des Abstandes in umgekehrtem Verhältnis, d. h. das Potential der VAN DER WAALSSchen Kraft ist:

$$\varphi_w = - \int \frac{e}{r^7} dr = \frac{Ac}{r^6} \quad (4)$$

Das gesamte Potential des aus den zweierlei Anziehungskräften sich ergebenden Kraftfeldes erhalten wir also aus der Summe der zweierlei Potentiale:

$$\varphi = \frac{e}{r} + \frac{Ac}{r^6} \quad (5)$$

Die zwischen den Atomen auftretende Abstossungskraft offenbart sich darin, dass zwei Ionen nicht näher als ein gewisser Abstand zueinander geraten können, denn sonst würden ihre Elektronenwolken ineinanderdringen, was im Sinne des PAULISchen Verbotssprinzips ohne Verwendung einer besonderen Arbeit nicht möglich ist. Im Grunde genommen bedeutet dies also, dass zu dem bisher aufgeschriebenen Potential sich noch ein entgegengesetztes Potential gesellt, das für das Kraftfeld der Abstossungskraft bezeichnend ist. Das Potential der Abstossungskraft wird auf empirischer Grundlage gewöhnlich in umgekehrtem Verhältnis zur 8-ten bis 12-ten Potenz des Abstandes angenommen.

Das resultierende Potential (ψ) gestaltet sich also folgendermassen

$$\psi = \frac{e}{r} + \frac{Ac}{r^6} - \frac{Be}{r^n} \quad (6)$$

Es ist offensichtlich, dass der Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Ionen dort eintritt, wo das Gesamtpotential sein Minimum erreicht, wo also der erste Differentialquotient verschwindet. Der Differentialquotient von (6) ist also gleich Null.

$$\frac{d\psi}{dr} = -\frac{e}{r^2} - \frac{6Ac}{r^7} + \frac{nBe}{r^{n+1}} = 0 \quad (7)$$

Aus der Gleichung (7) kann der Abstand berechnet werden, bei welchem zwischen den beiden Ionen das Gleichgewicht eintritt.

Da im Falle von $\frac{e}{r}$ jene Glieder, bei welchen im Nenner höhere Potenzen von r vorkommen, bei praktischen Berechnungen ausser acht gelassen werden können (A und B können annähernd als gleich 1 angenommen werden), sind wir bei geochemischen Erwägungen berechtigt, den Wert des Potentials unter Weglassung der weiteren Glieder zu berechnen.

Der Umstand, dass neben den COULOMBSchen Kräften die übrigen Kräfte praktisch vernachlässigt werden können, wird auch durch numerische Angaben in anschaulicher Weise nachgewiesen.

Tabelle I
(MAYER und MALTBY, 1932)

Salz	Coulombsche Energie	van der Waalsche Energie	Abstossungsenergie	Nullpunktenergie	Gesamtenergie	
MgO ...	-76,3	-0,1	+11,5	+0,3	-64,7	-939
CaO ...	-66,7	-0,2	+ 9,3	+0,2	-57,4	-831
SrO	-60,6	-0,2	+ 7,8	+0,1	-52,9	-766
BaO ...	-57,0	-0,3	+ 7,0	+0,1	-50,2	-727
MgS ...	-62,5	-0,2	+ 7,4	+0,2	-55,2	-800
Erg/Mol $\times 10^{-12}$						Kkal
						Mol

Aus der Tabelle ist es ersichtlich, dass die Grössenordnung der Energie der Ionenbindungen 100 Kkal/Mol ist und dass sich die Energien der übrigen Bindungen höchstens auf 1—2 Kkal/Mol belaufen.

Der Vorteil der in der Geochemie üblichen Potentialberechnung scheint im Gegensatze zur Energieberechnung darin zu liegen, dass sie bedeutend einfacher zu handhaben ist, da sie aus der Berechnung der Bindungskräfte und nicht aus dem Energiegehalt ausgeht. Wenn es sich um experimentelle Messungen handelt, dann kann zwar der Energiegehalt einfacher verfolgt werden (wie z. B. beim HABER-BORNSchen Kreisprozess), aber als Grundlage für theoretische Erwägungen scheint die Potentialberechnung zweckmässiger zu sein, da sie auf weniger Bedingungen beruht.

Nach der Analogie des CARTLEDGESchen Kationenpotentials hat SZÁDECZKY-KARDOSS den Begriff des Potentials zuerst auf die Anionen und Komplex-Anionen, dann auch auf die kovalenten bzw. metallischen Bindungen erstreckt und die Begriffe Anionenpotential, Atompotential und Verbindungs-potential eingeführt.

Die physikalische Daseinsberechtigung dieser Begriffe ist aus folgendem ersichtlich :

Bei den typischen Ionenverbindungen ist es offenbar, dass die chemische Bindung durch die COULOMBSche Anziehung verursacht wird. Im Sinne des Vorhergehenden wird hier das Problem durch die Verbindungspotentialberechnung nach dem Begriffe des klassischen elektrostatischen Potentials geklärt.

Die Energie der kovalenten Bindungen kann nicht so einfach aufgeschrieben werden. Zum Beispiel für die einfachste kovalente Bindung haben HEITLER und LONDON bezüglich des Hydrogenmoleküls die ersten quantummechanischen Berechnungen durchgeführt, deren Befolgung einen grossen Aufwand an Wissen erfordert. Im Endergebnis ist ja die Bindungskraft auch hier eine elektrostatische Kraft, wenn auch nicht eine einfache COULOMBSche Kraft, wie bei den Ionenbindungen. »Indessen ist die oft diskutierte Frage, ob wir in ihm eine grundsätzlich neuartige Kraftwirkung vor uns haben, wohl zu verneinen: denn auch sie kann letzten Endes nur elektrostatischer Natur sein, da ja in der als Ausgang dienenden SCHRÖDINGER-Gleichung nur elektrostatische Kräfte auftreten. Freilich bedarf dann der Begriff „elektrostatische Kraft“ einer Erweiterung und darf nicht auf die COULOMBSche Kraft beschränkt bleiben« (EUCKEN: Lehrbuch der chemischen Physik. 2. Auflage, Bd. I, S. 375, 1938).

Im Falle einer kovalenten Bindung ist die Gesamtenergie des Moleküls eine mit Hilfe der SCHRÖDINGER-Gleichung bestimmbare Funktion des Abstandes der Atomkerne. Obzwar die Derivierte der Energie nach dem zwischen den beiden Atomkernen liegenden Abstand in der Mechanik nicht als eine definierte kraftartige Grösse betrachtet wird, ist es doch formell zweckmässig, nach der Analogie der Ionenverbindungen das geochemische Potential auch im Falle von kovalenten Verbindungen mit dieser Energie zu deuten. Ein solches Verbindungspotential kann also bei der Untersuchung von geochemischen Vorgängen mit Erfolg angewendet werden.

Auf Grund ähnlicher Erwägungen kann auch die Zweckmässigkeit der sich auf metallische Bindungen beziehenden Verallgemeinerung des Begriffes des Verbindungspotentials anerkannt werden. Selbstverständlich ist bei metallischer Bindung die Berechnung des Verhältnisses des Ladungshalbmessers fraglich (z. B. Graphit), ausserdem ist auch die Abschätzung der in der Bindung figurierenden Ladungsmenge willkürlich. Wenn wir aber die Potentialberechnung folgerichtig durchführen, können wir doch eine für das Verhalten der Elemente bezeichnende und dem geochemischen Zwecke entsprechende Wertserie erhalten.

Den Begriff des Verbindungspotentials hat SZÁDECZKY-KARDOSS in der Annahme entwickelt, dass in einer Verbindung das Verhältnis von mehreren Ladungen und mehreren Radien mittelwertartig summiert wird. Die Ableitung gestaltet sich folgendermassen:

Wenn wir annehmen, dass es ein wirkliches Verbindungspotential gibt,

das wir mit ψ bezeichnen, dann werden die einzelnen Potentiale der die Verbindung bildenden Ionen von diesem Potential abweichen. Wenn wir die Summe dieser Differenzen mit A bezeichnen, dann ist

$$A = (\psi - \varphi_1) + (\psi - \varphi_2) + \dots + (\psi - \varphi_n). \quad (8)$$

Dazu, dass diese Differenzen alle gleichnamig seien, müssen wir die Berechnung nicht mit den Differenzen, sondern ihren Quadraten durchführen :

$$B = (\psi - \varphi_1)^2 + (\psi - \varphi_2)^2 + \dots + (\psi - \varphi_n)^2. \quad (9)$$

Nach dem GAUSS'schen Gesetz liegt der wirkliche Wert im Minimum dieser Quadratsumme. Das Minimum des Ausdruckes liegt bekanntlich dort, wo sein Differentialquotient verschwindet, wir müssen also den vorangegangenen Ausdruck (9) differenzieren und mit Null gleichstellen :

$$0 = 2(\psi - \varphi_1) + 2(\psi - \varphi_2) + \dots + 2(\psi - \varphi_n^2) \quad (10)$$

und daraus :

$$n\psi = \varphi_1 + \varphi_2 + \dots + \varphi_n, \quad (11)$$

$$\psi = \frac{\varphi_1 + \varphi_2 + \dots + \varphi_n}{n} \quad (12)$$

das heisst wir gelangen zum Begriffe des SZÁDECZKY-KARDOSS'schen Verbindungspotentials, als zum wahrscheinlichsten Potentialwert. Von der mathematischen Seite des Problems nun auf die physikalische Realität übergehend müssen wir erklären, dass auf Grund der obenangeführten Ableitung das SZÁDECZKY-KARDOSS'sche Verbindungspotential richtig ist, wenn es angenommen werden kann, dass die Atompotentiale sich mittelwertartig summieren.

*

Ein anderer, in der Geochemie häufig angewandter Potentialbegriff ist das GOLDSCHMIDT'sche Redoxpotential. In der Abfassung von GOLDSCHMIDT kann das geochemische Redoxpotential als das Gewichtsverhältnis der oxydierten und reduzierten Form eines im Gestein oder im Mineral vorkommenden Metalls ausgedrückt werden. Dies ist eine dimensionslose absolute Zahl. Es versteht sich von selbst, dass diese Abfassung keine physikalische Realität hat und dass GOLDSCHMIDT durch die Anwendung der Definition nur den Oxydationsgrad des Gesteins auszudrücken wünschte. Bedauerlicherweise ist der Ausdruck als Potentialbegriff irreführend, da in der physikalischen Chemie mit diesem Ausdruck ein wirkliches und messbares elektrisches Potential bezeichnet wird, dessen Masszahl in Volt angegeben werden kann.

Prinzipiell wäre ja die Messung des im physikochemischen Sinne aufgefassten Redoxpotentials auch in der Geochemie erdenkbar. Wenn man nämlich ein Gestein in einen vollkommen ionischen Zustand bringen könnte, ohne dass es sich oxydieren oder reduzieren würde, dann würde ein Redoxpotential erscheinen, das auf Grund der NERNSTschen Formel aus den Konzentrationsverhältnissen der oxydierten und reduzierten Form seiner Ionen in Volt angegeben werden könnte. Im Falle von in Säuren löslichen Mineralen und Gesteinen können die Redoxpotentiale gelegentlich mittelbar oder unmittelbar gemessen werden, wodurch das GOLDSCHMIDTsche Redoxpotential eine physikalische Realität erhält.

Im Falle von unlöslichen Gesteinen und Mineralen kann diese physikalische Realität nicht verwirklicht werden. Dem Begriffe des GOLDSCHMIDTschen »Redoxpotentials« fällt aber in solchen Fällen trotzdem eine grosse Bedeutung zu, denn es stellt ein sozusagen erstarrtes Dokument jenes realen und messbaren Redoxpotentials dar, das zur Zeit der Bildung des Gesteins in der Umgebung vorhanden war, und ausserdem auch ein Dokument der in der Geschichte des Gesteins stattgefundenen sekundären Vorgänge (Verwitterung, oberflächliche Oxydation usw.) darstellt.

Das geochemische Redoxpotential verknüpft sich also derart mit dem im physikalischen Sinne genommenen wirklichen Redoxpotential.

SCHRIFTTUM

1. HEITLER, W.—LONDON, F.: *Z. Physik*, **44**, 455, 1927.
2. FERSMANN, A. E.: *Dokl. Akad. Nauk*, **1935**, 564.
3. KAPUSTINSKY, A.: *Zs. f. phys. Chem.*, **22**, (B) 257, 1933.
4. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: *Acta Geol.*, **3**, 115, 1955.
5. CARTLEDGE, G. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2855, 1928.
6. DOERFFEL, K.: *Freiberger Forschungshefte C.*, **20**, 1956.
7. SANDERSON, R. T.: *Journ. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4792, 1952.
8. GOLDSCHMIDT, V. M.: *Skrift. Norske Videns. Akad. Oslo. Metm. naturv. Kl.* **1922**, 1938.
9. MAYER—MALTBIE: *Z. Phys.*, **75**, 19, 1932.

PHYSICAL BASES OF THE GEOCHEMICAL POTENTIAL COMPUTATIONS

B. KLIBURSZKY

Abstract

In examining the physical reality and the justification of the potential notions used in geochemistry (compound potential and oxydation-reduction potential) the author ascertained that the justification of the notion of compound potential exists and that this notion has a physical reality. The existence of the oxydation-reduction potential is justified, too, although under the circumstances of the geological environment, consisting of extreme, experimentally demonstrable and intricately interwoven factors, it may lose its physical reality to a certain extent.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Б. КЛИБУРСКИ

Резюме

При изучении физической реальности и права на существование применяемых в геохимии понятий потенциалов (потенциала соединения и окислительно-восстановительного потенциала) автором устанавливается, что существование понятия «потенциала соединения» является обоснованным и что оно обладает физической реальностью. Существование понятия окислительно-восстановительного потенциала также является обоснованным, хотя он в сложенных крайними, доказуемыми опытами и сложно переплетенными факторами условиях геологической среды до некоторой степени может потерять свою реальность.

TUNDRENERSCHEINUNGEN MIT EISLINSEN UND EISBLÄTTRIGKEIT IN UNGARN

Von

P. KRIVÁN

EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

Im Laufe der Untersuchungen von Tundrenerscheinungsformen in Ungarn wurde die Entstehung einer eigenartigen Tundra erkannt. Diese Erscheinungsform der Tundra mit Eislin sen und Eisblättrigkeit, ferner mit Limonitstreifen ist an lockeren, karbonatar men Sandgebieten zu beobachten. Die einzige untersuchte, doch von genetischem Standpunkt viel umstrittene Erscheinung kam unter dem Namen »Kovárvány«-Sand in die Literatur. Bei der Entstehung des limonitgestreiften Sandes wurde an wiederholte holozäne Flugsandbewegung und Bodenbildung, und an — im Laufe der Debatte bis zur Unerkennlichkeit verwickelte — Varianten dieser beiden gedacht.

Der limonitgestreifte Sand, der sich im Nyírség genannten Gebiet Ungarns, auf Flugsand gebildet hat, gehört jedoch zur Gruppe der immobilen Tundra mit Eislin sen und Eisblättrigkeit, ebenso, wie jene Bildungen mit Limonitstreifen, die auf Sandoberflächen verschiedensten Alters (doch nie aus dem Holozän stammend) und jedwelcher Entstehungsweise überall in ganz Ungarn, als *allgemeine* Erscheinung auftreten.

Charakterzüge der Bildung von Tundra mit Eislin sen und Eisblättrigkeit sind: 1. Die Limonitstreifen, die die Eislin sen und -Blätter umgeben, verlaufen im Zickzack oder wellig, der ehemaligen Oberfläche des Terrains folgend. 2. Die Limonitstreifen erscheinen bis zu einer Tiefe von 2—3 m und werden nach unten hin immer rarer. 3. Feinkörnige Schichten, die parallel oder fast parallel zur Oberfläche verlaufen, begünstigen die Limonitverfärbung, die Verbackung der Sandkörnchen mit Eisenverbindungen. 4. Der Verlauf der Streifen ist von den Schichtenflächen oder Bruchlinien, die mit der Oberfläche einen grösseren Winkel bilden, unabhängig. Der epigenetische Charakter der Verfärbung ist mit Sicherheit festzustellen. 5. Die Streifen entwickeln sich nur im Falle, wenn der sortierte Sand bis zur Tiefe, wo es noch Limonitstreifen gibt, homogen und ohne besondere Veränderung des Materials ist. In Einzelfällen können sie sich auch auf der Oberfläche von grobkörnigem Sand, schotterigem Sand bilden. 6. In der Nähe der Oberfläche abgelagerte wasserdichte Schichten verhindern die Bildung der Limonitstreifen; in solchen Fällen entstehen typische Kryoturba tionserscheinungen an der Grenze der wasserdurchlässigen und der wasserdichten Schicht. 7. In Gebieten mit karbonathaltigem Sand ist die Bildung von Limonitstreifen unbekannt.

Erscheinungsformen der Tundra mit Eislin sen und Eisblättrigkeit können sich auch auf Lössoberflächen bilden, doch der Körnchenzusammensetzung, dem Karbonatgehalt und der ursprünglichen Schichtungslosigkeit des Lösses zufolge, ohne Limonitstreifen. Diese sind, mit den Erscheinungen der auf sandigen Gebieten entstandenen Tundren mit Eislin sen und Eisblättrigkeit zusammen, wichtige Anzeichen gewisser klimatischen Phasen des Pleistozäns in Ungarn.

Die Debatte um den mit Limonitstreifen durchzogenen Sand (in der ungarischen Fachliteratur bisher mit dem lokalen Namen »Kovárvány«-Sand bezeichnet) im Nyírség genannten Gebiet Ungarns dauert nun schon fast 10 Jahre. Die verschiedenen Erklärungen seines Ursprunges [1, 2, 3, 4, 5, 6, usw.] sind jedoch von der Wahrheit so weit entfernt, daß wir die charakteristische limonitgestreifte Verfärbung der Flugsandprofile im — sensu lato — Nyírség mit den geläufigen Erklärungen nicht in Einklang zu bringen wünschen. In diesen genetischen Erörterungen wird der Komplex der gelben und braunen

Schichten im limonitgestreiften Sand als eine nach oben hin sich verdichtende, Standard-Schichtenfolge betrachtet. Das Prinzip des Nacheinanders der Stratigraphie nimmt an, dass sich Boden und Flugsand nacheinander bilden und schliesst die Annahme der gleichzeitigen und nach der Flugsandbildung eintretenden Entstehung der Limonitstreifen aus. Die aus dieser Betrachtungsweise folgenden Schwierigkeiten brachten stets modifizierte, gezwungene Erklärungen zustande, und leiteten die Möglichkeit der Erkenntnis des Ursprunges auf Irrwege.

Unserer Interpretierung zufolge sind die *Limonitstreifen* Erscheinungen, die auf die Bildung des Flugsandes folgen, die gleichzeitig und zusammenhängend sind. Ihre Superposition kann nicht mit einem zeitlichen Nacheinander erklärt werden, sie können nicht zum Ablesen einer Holozänchronologie verwendet und auch mit keiner Holozänchronologie in Einklang gebracht werden.

Hinsichtlich der chronologischen Wertung übte UNCÁR [2] von einer anderen Seite her Kritik über die Chronologie der Limonitstreifen (»Kovárvány«) [1]. Er stellte fest, daß die im Flugsand erscheinenden begrabenen Böden mit dem chronologischen Wert der im Löss zu beobachtenden einstigen Bodenschichten nicht zu vergleichen sind. Er berief sich auf die Beweglichkeit des Flugsandes und damit auf die beliebige Unterbrechung der Bodenbildung. Es genügt, wenn wir vor Augen behalten, dass die Zahl der übereinander liegenden Limonitstreifen in allen Profilen anders, dass der Charakter ihres Nacheinanders verschieden ist; es ist sogar fraglich, ob die dünnen, limonithältigen Schichten überhaupt Böden sind.

Wir müssen also die — auf ersten Blick gefällige, gewissermassen an die Varvenchronologie erinnernde — Limonitstreifen-Chronologie infolge dieser Tatsachen aufgeben. Wenn wir jedoch die nach der Flugsandbildung eintretende, gleichzeitige und gemeinsame Entstehung der Limonitstreifen vor Augen halten, verfolgen wir diesen Gedankengang überhaupt nicht.

Der Umstand, dass die im Nyírség erscheinenden, in Zentimetern messbaren, braunen Limonitstreifen nicht für begrabene Bodenschichten gelten, bedeutet keinesfalls, dass es in Flugsandgebieten keine begrabene Böden gibt und dass sie ohne Bedeutung seien. Der holozäne Flugsand im Gebiet zwischen Donau und Theiss kann eben mit Hilfe einer auf Flugsand entstandenen, die Oberfläche bedeckenden oder mit Flugsand bedeckten Bodenschicht gegliedert werden.

Ein Hindernis der richtigen Erklärung für die Entstehung war neben der Annahme, die Limonitstreifen wären in stratigraphischer Reihenfolge entstanden, in erster Linie der Umstand, dass diese Erscheinung dem Anschein nach nur lokal entwickelt war. Es hatte den Anschein, dass der mit Limonitstreifen unterbrochene Sand eine eigentümliche, an den Flugsand gebundene Erscheinung des Nyírség sei, die sich lokal entwickelte; der Umstand, dass in den Gebieten um den Nyírség herum auch solche Gebilde erkannt wurden,

änderte wenig an den lokalen Zügen und an der Auffassung hinsichtlich seiner Genese [6].

Auf die besondere Bedeutung der Gebundenheit an ein spezielles Gebiet wies KÁDÁR [6] hin. KÖPPEN—RÉTHLY [7] bzw. BACSÓ—KAKAS—TAKÁCS [8] pferchten alle bekannten Erscheinungen in je ein Bereich ihrer Klimakarten (Dbfx bzw. I a) ein, ohne die Beobachtungen von STEFANOVITS [5] in Flugsandgebieten des Komitats Somogy (Abb. 8) zu erwähnen. Das Flugsandgebiet im Komitat Somogy gehört in das Klimabereich Cbfxz bei KÖPPEN—RÉTHLY bzw. III b bei BACSÓ—KAKAS—TAKÁCS. Die auf Flugsand entstandene Erscheinung der Limonitstreifen, die in diametral entgegengesetzten Punkten Ungarns auftreten, können also nicht als spezielle Nyírséger, lokale Eigentümlichkeiten betrachtet werden. Eine Erklärung, die die Entstehung vom Klima des Nyírség abhängig machen wollte, ist also auf Sand gebaut.

Es könnte also zu erwarten sein, dass die Fazies der Limonitstreifen auch im Flugsandgebiet zwischen Donau und Theiss erscheint, das zwischen die zwei Klimabereiche fällt. Da — unseren bisherigen Beobachtungen zufolge — die Limonitstreifen zwischen Donau und Theiss nicht auftreten, wollen wir untersuchen, welche Umstände ausser den angenommenen klimatischen Gegebenheiten und der Verbundenheit mit dem Sand ihre Entstehung beeinflussen mochten.

Die Charakterzüge des mit Limonitstreifen unterbrochenen Sandes werden von den eigenartigen, gestreiften Eisenhydrokarbonat-Niederschläge verursacht. Die erste Voraussetzung ihrer Entstehung ist die Mobilität des Eisenhydrokarbonats. Bei säurigem p_H in kalkfreien, wasserdurchlässigen Gesteinen, wie im kalkfreien, gut sortierten Flugsand, ist diese Gegebenheit vorhanden.

Der kalk- und magnesiumhaltige Flugsand zwischen Donau und Theiss entspricht dieser Anforderung nicht, es ist daher auch keine Limonitgestreiftheit zu beobachten.

Überall, wo sich Limonitstreifen im Sand bilden, sind diese Prämissen, nämlich die Abwesenheit von Kalk und die Wasserdurchlässigkeit, vorhanden. Diese Feststellung gilt auch umgekehrt: anhand der Beobachtungen von STEFANOVITS [5] und unseren eigenen können wir aussagen, dass *in den saueren Flugsandgebieten Ungarns die Entwicklung des limonitgestreiften Sandes als allgemeine Erscheinung zu erkennen ist*. In kalk- und magnesiumhaltigen Flugsandgebieten, wie zwischen Donau und Theiss, verhindert das alkalische p_H ihre Entstehung. Das Hindernis ist jedoch nur das alkalische p_H , da wir im Flugsandgebiet im Komitat Heves, das ebenfalls zwischen Donau und Theiss, in dessen nördlichem Gebiet liegt und das karbonatfrei ist (Abb. 8), die Limonitgestreiftheit wieder antreffen.

Die Erklärung für den Mangel an Karbonat liegt in den verschiedenen Deflationszonen der zwei Flugsandgebiete. Der zwischen Donau und Theiss

abgelagerte Flugsand zeichnet sich, wie die aus klastischem Donausediment defladierten Sandformationen allgemein, mit seinem Reichtum an Karbonat aus. Das Material des Flugsandgebietes im Komitat Heves stammt aus den Sedimenten des Tarna-Flusses, dessen Abtragungsgebiet die Gegend des Mátra-Gebirges ist.

Es kann also festgestellt werden, dass der limonitgestreifte Sand als Erscheinung *weder mit dem heutigen, noch mit dem* — in grossen Zügen ver-



Abb. 1. Die Limonitstreifen verfolgen die Oberfläche des grobkörnigen oberpannonischen Sandes wellig bzw. im Zickzack. Pécs. Aufschluss Danicz-Pusztá

wandten — *Holozänklima in Verbindung zu bringen ist*, und dass sein Entstehen mit Hilfe anderer klimatischen Verhältnisse zu erklären ist.

Zur Erkenntnis der Entstehungsverhältnisse und der klimatischen Lage hilft uns der Umstand, dass diese Erscheinung weder in holozänem Flugsand, noch in holozänem Flusssand beobachtet wurde.

Wir erwähnen den Flusssand, da unseren Beobachtungen zufolge die typische Verfärbung der Nyírséger Limonitstreifen sich an der Oberfläche alljener Formationen bilden kann, in denen das Eisen, neben der Kalklosigkeit und der Wasserdurchlässigkeit des Gebildes mobil bleiben kann. Wir beobachten die Bildung von Limonitstreifen auf der Oberfläche von immobilen oberpannonischen und mittelmiozänem Sand ebenfalls; ihr Erscheinen ist also wohl an äolischen Sand, doch nicht an die speziellen Verhältnisse des Nyírség gebunden.

Hinsichtlich der Identität dieser Erscheinungen, die wir auf der Oberfläche von Sand verschiedenen Alters und Herkunft und von schotterigem Sand beobachteten, besteht keinerlei Zweifel. In allen Fällen steht folgendes : 1. Der Verlauf der Limonitstreifen ist zickzackig oder wellig und folgt der Oberfläche des Terrains (Abb. 1). 2. Die Limonitstreifen erscheinen bis zu einer Tiefe von 2—3 m und werden nach unten hin immer rarer (Abb. 2). 3. Feinkörnige Schichten, die parallel oder fast parallel zur Oberfläche ver-

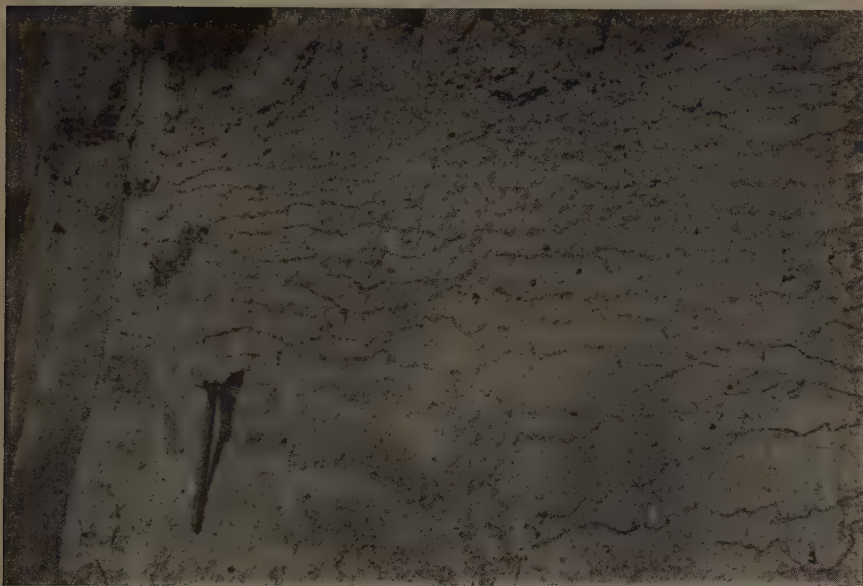


Abb. 2. Die Limonitstreifen werden nach unten hin immer rarer. Grobkörniger oberpannonischer Sand. Pécs, Aufschluss Danicz-Pusztá

laufen, begünstigen die Limonitverfärbung, die Verbackung der Sandkörnchen mit Eisenverbindungen. 4. Der Verlauf der Streifen ist von den Schichtenflächen oder Bruchlinien, die mit der Oberfläche einen grösseren Winkel bilden, unabhängig (Abb. 3, 4). Der epigene Charakter der Verfärbung ist mit Sicherheit festzustellen. 5. Die Streifen entwickeln sich nur im Falle, wenn der sortierte Sand bis zur Tiefe, wo es noch Limonitstreifen gibt, homogen und ohne besondere Veränderungen des Materials ist. In Einzelfällen können sie sich auch auf der Oberfläche von grobkörnigem Sand, schotterigem Sand bilden. 6. In der Nähe der Oberfläche abgelagerte wasserdichte Schichten verhindern die Bildung der Limonitstreifen; in solchen Fällen entstehen typische Kryoturbationerscheinungen an der Grenze der wasserdichten und der wasserdurchlässigen Schichten (Abb. 5). Ein hinreissendes Beispiel finden wir in der zusammenfassenden Arbeit über das Pleistozän von

CHARLESWORTH [9, Bd. II, Taf. XXVI]. 7. In Gebieten mit karbonathaltigem Sand ist die Bildung von Limonitstreifen unbekannt.

Infolge der Lagerungsverhältnisse des Flugsandes erscheinen die unter 4. und 6. angeführten Charakteristika in den Nyírséger Profilen nicht, und so erweckte das gemeinsame Erscheinen der Limonitstreifen und der etwas feinkörnigeren Flugsandschichten den Anschein des gemeinsamen Ursprungs.



Abb. 3. Die Limonitstreifen verlaufen unabhängig von der Schichtenoberfläche. Oberflächliche Fragmente der mit Limonit zementierten Schichtenfläche wurden von der Solifluktionbewegung in der einleitenden Phase der Würm-Vereisung verschleppt (obere linke Ecke des Bildes). Pécs, Aufschluß Danicz-Pusztá

Der gemeinsame Verlauf der Schichten und der Verfärbung spricht gegen den epigenen Charakter der Limonitstreifen. Die Annahme einer epigenen Entstehung ist dennoch einfacher und beruhigender, als die Vorstellung, die die Flugsandbildung und die Entstehung der Limonitstreifen auf gezwungene und komplizierte Weise einem zeitlichen Nacheinander zuschreibt. Es ist zu bemerken, dass im Nyírség die wichtigsten Beweise des epigenen Charakters teils fehlen (Punkt 4), teils untergeordnet sind (Punkt 5).

KÁDÁR [1] beobachtete im Zusammenhang mit der Entwicklung der Limonitstreifen stellenweise auch Tundrenerscheinungen, die er jedoch im Lichte der neueren Auffassung — der Entstehung im Holozän — als ungerechtfertigt betrachtet [6]. Wir können die Tundrenerscheinungen kaum mit dem Holozän in Verbindung bringen. Umso eher jedoch mit den Limonitstreifen, da diese einerseits in unbezweifelbarem genetischen Zusammenhang

mit typischen Tundrenerscheinungen stehen (Abb. 5); sie deuten im Liegenden eines wärmzeitlichen Komplexes, auf oberpannonischem Sand, jenen Tundrenabschnitt an, der der Lössbildung vorangeht (Abb. 7), andererseits

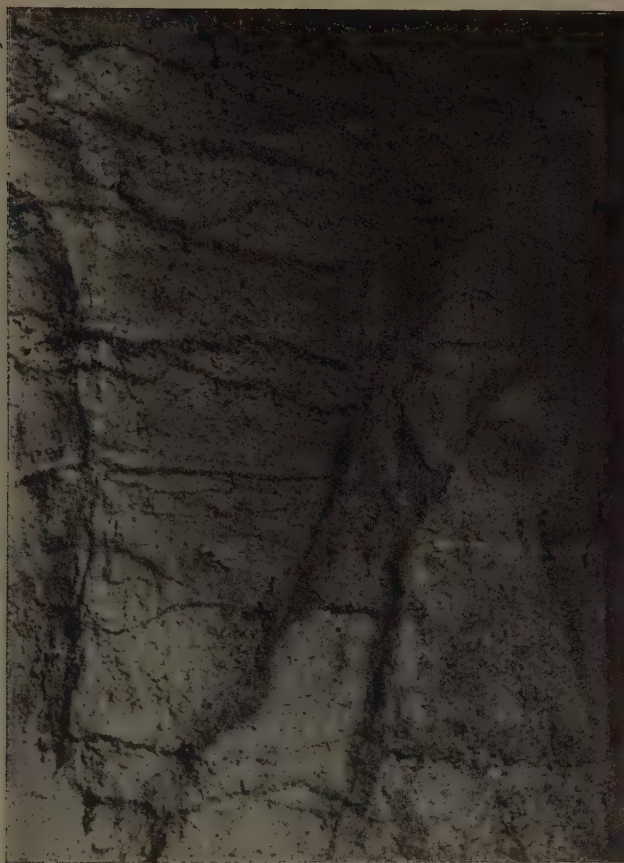


Abb. 4. Der Verlauf der Limonitstreifen ist unabhängig von der Richtung der Lithoklase. Grobkörniger Sand des Mittelmiozäns; schottriger Sand. Budafok, Aufschluss Kereszthegy

weisen sie die strukturellen Eigentümlichkeiten der rezenten Tundrenerscheinungen mit Eislin sen und Eisblättrigkeit auf [10, 11, 12, 13]. Drittens: den gründlichen Studien von SCHENK [11, 12] zufolge benehmen sich Schichten mit gleichen Körnchenfraktionen dem Frost gegenüber einheitlich. Grobkörnigere Schichten gefrieren schneller, als die feinkörnigen. Die Gefrierung und die infolgedessen erscheinende Limonitverfärbung von Schichten feinerer Körnchenfraktionen und günstigerer Oberflächenverhältnisse folgen mit einiger Verspätung auf das Gefrieren der grobkörnigeren Schichten; es scheint also, als ob die feinkörnigeren Schichten und die Limonitverfärbung

in Sedimenten, die mit der Oberfläche parallel verlaufen, syngenetisch entstanden wären.

Wenn in mit Wasser durchtränkten, schutthältigen Komplexen, die in der Zone der Tundrenerscheinungen liegen, in der Nähe der Oberfläche die Schichten häufig Veränderungen unterliegen und sich auch die Körnchenzusammensetzungen und das Porenvolumen oft verändern, bilden sich infolge des wachsenden Rauminhaltes der Pelitschichten bei wiederholtem

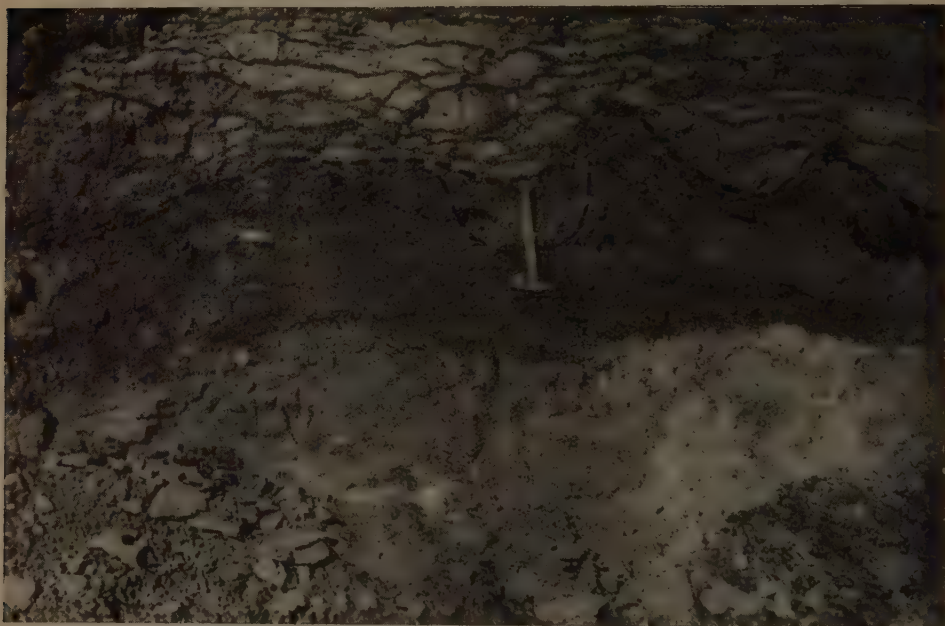


Abb. 5. Wo die feinkörnige wasserdichte Schicht in die Nähe der Oberfläche gerät, entsteht parallel mit der Bildung von Limonitstreifen eine typische Kryoturbationslagerung. Aus dem Aufschluss eines Mittelmiozänkomplexes: Budafok, Kereszthegy

Gefrieren und Auftauen Kryoturbations-Formelemente. In einheitlichen Komplexen ohne Veränderung des Materials aus Sand oder schotterigem Sand gehen mit dem Anschwellen des Rauminhaltes infolge der Gefrierung keine atektonischen-tundrenartigen Ablagerungsveränderungen Hand in Hand.

Da die Tundrenerscheinungen der allgemeinen Auffassung nach mit Störungen der Ablagerung im Zusammenhang stehen, wurde die Erklärung der Tundren mit Eislin sen und Eisblättrigkeit, die nicht von ihnen abhängen, bisher auf anderen Wegen gesucht.

Wir haben uns bisher kaum auf ausländische Analogien berufen. Die in Ungarn befindlichen Profile boten genügend viele und ausschlaggebende

Angaben zur Entscheidung der Frage des Ursprunges. Die richtige Erklärung ähnlicher Erscheinungen wurde im Ausland auch erst jetzt, mit Hilfe der Arbeit von WEIDENBACH [13], erkannt. Auch die rezenten Tundrenerscheinungen mit Eislinseen und Eisblättrigkeit sind uns von periglazialen Gebieten bekannt [10, 11, 12.]. Jene Streifen, die in Northwest- und Norddeutschland



Abb. 6. Eisblättrigkeit im Löss. Die wellige Oberfläche des braunen, modifizierten Lösses im Liegenden entstand einer Solifluktionerscheinung zufolge. Pécs. Aufschluss Danicz-Pusztá

auf Sandr-Sand beobachtet wurden, können als ihre fossilen Formen betrachtet werden; sie werden von STEFANOVITS [3] nach HARTMANN [14] erwähnt.

Die Tundrenerscheinungen mit Eislinseen und Eisblättrigkeit haben sich auch auf Löss entwickelt. Wir verdanken ihre Kenntnis der Arbeit WEIDENBACHS [13]. Diese Erscheinung brachte der feineren Körnchenzusammensetzung des Lösses zufolge (dominierende Fraktion: $0,02-0,05 \text{ mm } \varnothing$),

W

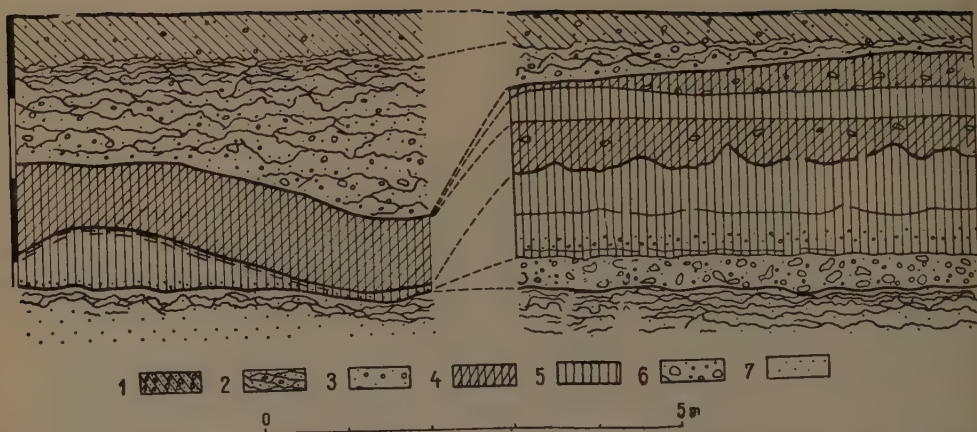


Abb. 7. Wiederholte Tundrenerscheinungen mit Eislinsen und Eisblättrigkeit vom Anfang und vom Ende der Würmvereisung. Die Tundra im Liegenden des würmzeitlichen Lösskomplexes entstand auf grobkörnigem oberpannonischem Sand, die im Hangendem hingegen in solchem oberpannonischen, grobkörnigen Sand, der durch Solifluktion umgelagert wurde. Pécs, Aufschluss Danicz-Pusztá. — *Legende:* 1. Gegenwärtiger Boden; 2. Tundrenerscheinung mit Eislinsen und Eisblättrigkeit; 3. Durch Solifluktion umgelagerter grobkörniger oberpannonischer Sand; 4. Modifizierter Löss; 5. Löss: die wiederholte Abtragung durch Solifluktion (linker Teil des Profils) ist eine Erklärung für die Inkomplettheit der Schichtenfolge und die eigenartigen Ablagerungsverhältnisse; 6. Durch Solifluktion abgelagerter sandiger Kiesel; 7. Oberpannonischer grobkörniger Sand



Abb. 8. Die Verbreitung der Tundrenerscheinungen mit Eislinsen und Eisblättrigkeit in Ungarn

dem meistens vorhandenen Kalkgehalt und der ursprünglichen ungeschichteten Struktur entsprechend eine waagerechte, eisblättrige Gliederung ohne Limonitverfärbung zustande. Ähnliche Tundrenerscheinungen mit Eisblättrigkeit, wie unser Beispiel aus dem Mecsek-Gebirge (Abb. 6), sind im ungarländischen Löss ganz allgemein, manchmal erscheinen sie jedoch getarnt und leiten in die Solifluktionstundra über.

Die Erscheinungsform der Tundra mit Eislinsen und Eisblättrigkeit in Ungarn verändert unsere Vorstellungen hinsichtlich der Quartäterscheinungen der Oberfläche Ungarns und — nach induktiven Untersuchungen — hinsichtlich seines Paläoklimas [15, 16]. Wir wollen — in Einklang mit der Erkenntnis von bahnbrechender Bedeutung von E. SZÁDECZKY-KARDOSS [17] — den allgemeinen Charakter jener Tundrenerscheinungen betonen, die als Kuriosum und Ausnahme [18, 19] betrachtet worden sind. Die eingehende Analyse der Eiskeile und Taschenböden, wie auch der Solifluktionstundren soll in späteren Arbeiten folgen. Zugleich werden wir uns auch mit der chronologischen Eingliederung der Tundrenabschnitte befassen.

Die Tundra mit Eislinsen und Eisblättrigkeit ist von besonderem chronologischen Wert in den zweifelhaft datierbaren, im Quartär entstandenen Flugsandgebieten, so im Nyírség und im Komitat Somogy, wo das Flugsand-Terrain eigentlich als eine bestehende Pleistozänform betrachtet werden kann. Dieser Umstand vermindert im allgemeinen die Bedeutung der sog. »Haselzeit« des Holozäns als flugsandbildenden Faktor.

»Kovárvány«-Sand ist ein volkstümlicher Ausdruck. Dass er in die Praxis der Wissenschaft übergang, bedeutete, dass die Entstehung des so bezeichneten Gesteins bei weitem nicht geklärt war. Ein weiterer Gebrauch des Ausdruckes wäre verwirrend und ebenso unmotiviert, wie der anderer Bezeichnungen lokaler Mundarten.

SCHRIFTTUM

1. KÁDÁR, L.: A Nyírség geomorfológiai problémái (Geomorphologische Probleme im Nyírség). Földr. Könyv- és Térképtár Ért., 2, 10—12. 1951.
2. UNGÁR, T.: Újabb adatok a Nyírség geológiájához (Neuere Angaben zur Geologie des Nyírség). Földr. Ért., 1, 2. 1952.
3. STEFANOVITS, P.: A nyírségi kovárványos homok (Der sog. »Kovárvány«-Sand im Nyírség). MTA Agrártud. Oszt. Köz., 3, 1953.
4. URBANCSEK, J.: A Nyírség délkeleti része (Der südöstliche Teil des Nyírség). M. Áll. Földt. Int. Évi Jel., 1953, 1955.
5. STEFANOVITS, P.: Magyarország talajai (Die Böden in Ungarn). Budapest 1956.
6. KÁDÁR, L.: A kovárványos homok kérdése (Die Frage des sog. »Kovárvány«-Sandes). Földr. Ért., 6, 1. 1957.
7. RÉTHLY, A.: Magyarország éghajlata (Das ungarische Klima). Agrometeorológia. Ausg. d. Met. Inst. Budapest. 1948.
8. BACSÓ, N., KAKAS, J. und TAKÁCS, L.: Magyarország éghajlata (Das ungarische Klima). I—II—III. Földr. Könyv- és Térképtár Ért. 2, 7—9, 10—12. 1951; Földr. Ért., 1, 1. 1952.

9. CHARLESWORTH, J. K.: The Quaternary Era. I—II. London 1957.
10. CAILLEUX, A. und TAYLOR, G.: Cryopédologie. Paris 1954.
11. SCHENK, E.: Die Mechanik der periglazialen Strukturböden. Abh. hess. L.-Amt Bodenforsch., H. 13, 1955.
12. SCHENK, E.: Die periglazialen Strukturbodenbildungen als Folgen der Hydratationsvorgänge im Boden. Eiszeitalter u. Gegenwart, 6, 1955.
13. WEIDENBACH, F.: Über Frostblätterigkeit in Lössen und ihre Entstehung. Eiszeitalter u. Gegenwart, 7, 1956.
14. HARTMANN, F. K.: Über die Auswertung von Bodenuntersuchungen für die forstliche Praxis. Mitt. aus Forstwirtschaft und Forstwissenschaft., Hannover 1936.
15. POSER, H.: Dauerfrostboden und Temperaturverhältnisse während der Würmeiszeit im nicht vereisten Mittel- und Westeuropa. Naturwiss., 34, 1. 1947.
16. POSER, H.: Auftautiefe und Frostzerrung im Boden Mitteleuropas während der Würmeiszeit. Naturwiss., 34, 9. 1947.
17. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Pleistozäne Strukturbodenbildung in den ungarischen Tiefebene und im Wiener Becken. Földt. Közl., 66, 7—9. 1936.
18. KEREKES, J.: Fosszilis tundratalaj a Bükkben (Der fossile Tundrenboden im Bükk-Gebirge). Földr. Közlemények, 66, 1938.
19. KEREKES, J.: A peštszentlörinci fosszilis tundraképződmények (Die fossilen Tundrengebilde in Pestszentlörinc). Földt. Közl., 69, 4—6. 1939.

TUNDRA PHENOMENA WITH ICE LENSES AND ICE FOLIATION IN HUNGARY

P. KRIVÁN

Abstract

In the course of the investigation of the manifestations of tundra in Hungary, there has been revealed the development of a particular tundra. This manifestation of a tundra with ice lenses and ice foliation, as well as with limonitic bands can be observed in areas of loose sands with a low carbonate content. The only examined manifestation, the origin of which has been much discussed, has been quoted in literature under the name of »Kovárvány« sands. The formation of these sands with limonitic bands has been explained by reiterated movements of Holocene blown sands and by soil formation, as well as by the variants of these two factors, complicated in the course of the debate past recognition.

The limonite banded sand, which has been formed in the region of the so-called »Nyírség« of Hungary, belongs, however, to the group of the immobile tundra with ice lenses and ice foliation in the same way as the limonite banded formations, that appear in sandy areas of various (but never Holocene) age and mode of formation on the entire territory of Hungary as common phenomena.

The characteristic features of the tundra formation with ice lenses and ice foliation are as follows: 1. The limonitic bands surrounding the ice lenses and leaves run in a zigzagging or undulating line, pursuing the former surface of the terrain. 2. The limonitic bands appear up to a depth of 2—3 m and become downwards rarer. 3. Fine grained layers running parallelly or almost parallelly with the surface, contribute to the formation of limonitic colouration as well as to the cementation of the sand grains by ferrous compounds. 4. The course of the bands is independent of parting planes or fracture lines, forming a great angle with the surface. The epigenetic character of the colouration can be established with certainty. 5. The bands develop only in such cases, when up to a depth in which there are still limonitic bands, the graded sand proves to be homogeneous and the material does not show any alteration. In individual cases bands can develop also on the surface of coarse-grained sand or gravelly sand. 6. Impermeable layers deposited in the vicinity of the surface prevent the formation of limonitic bands; in such cases there arise typical cryoturbidity phenomena at the boundary between the permeable layers. 7. In regions of carbonate bearing sands formation of limonitic bands is unknown.

Manifestations of the tundra with ice lenses and ice foliation can develop also on loess surfaces, but in consequence of the granulometric composition, the carbonate content, as well as of the original unstratified state of the loess — without limonitic bands. Together with the phenomena of tundras with ice lenses and ice foliation formed in sandy areas they represent important indications for some climatic phases of the Pleistocene of Hungary.

ТУНДРОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ С ЛИНЗАМИ И ПОЛОСАМИ ЛЬДА В ВЕНГРИИ

П. КРИВАН

Резюме

В ходе изучения тундровых явлений Венгрии было обнаружено возникновение своеобразной тундры. Этот вид тундры, отличающийся линзами и полосами льда, а также лимонитовыми полосами, наблюдается в областях распространения рыхлых песков, бедных карбонатами. Его единственное, с генетической точки зрения спорное развитие приведено в литературе под названием песка «Коварвань». При обсуждении происхождения этих песков с лимонитовыми полосами предполагали повторяющиеся движения голоценовых сыпучих песков и почвообразование, а также осложненные до неузнаваемости в течение дискуссии варианты этих двух факторов.

Однако пески с лимонитовыми полосами, которые в области «Ниршег» Венгрии образовались над сыпучими песками, относятся к группе неподвижной тундры с линзами и полосами льда таким же образом, как образования с лимонитовыми полосами, которые на песчаных поверхностях различного (но никогда не голоценового) возраста и происхождения появляются повсюду в Венгрии в виде всеобщего явления.

Характерными признаками образования тундры с линзами и полосами льда являются: 1. Лимонитовые полосы, окружающие линзы и полосы льда, проходят зигзаго- или волнообразно, приспособляясь к бывшей поверхности местности. 2. Лимонитовые полосы появляются до глубины 2—3 м и с увеличением глубины становятся все более редкими. 3. Тонкозернистые слои, залегающие параллельно или почти параллельно с поверхностью Земли, благоприятствуют лимонитовой окраске, железистой цементации песчаных зерен. 4. Прохождение полос является независимым от плоскостей наложения или линий разрыва, образующих большой угол с поверхностью. Эпигенетический характер окраски можно определить с уверенностью. 5. Полосы возникают только в том случае, когда сортированный песок до глубины, на который еще появляются лимонитовые полосы, является однородным и в нем не обнаруживаются значительные изменения материала. В отдельных случаях полосы могут образоваться также на поверхности грубозернистых или гравелистых песков. 6. Водонепроницаемые слои, залегающие близко от поверхности, препятствуют образованию лимонитовых полос; в таких случаях на границе водопроницаемого и водоупорного слоев появляются типические явления криотурбации. 7. В областях распространения карбонатных песков образование лимонитовых полос неизвестно.

Тундровые явления с линзами и полосами льда могут появляться также на лёссовых поверхностях, однако вследствие гранулометрического состава, карбонатности и первоначальной ненаслоенности лёсса — без лимонитовых полос. Наряду с тундровыми явлениями с линзами и полосами льда, образовавшимися в песчаных областях, они представляют собой важные признаки известных климатических фаз плейстоцена Венгрии.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE PROCESSES OF ORE GENESIS

By

L. N. OVCHINNIKOV

INSTITUTE OF MINING AND GEOLOGY, ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR, URAL BRANCH,
SVERDLOVSK, USSR

In the brief paper presented here the author wishes to describe some general results of experimental studies carried out at the Mineralogical and Geochemical Laboratory of the Institute of Mining and Geology of the Ural Branch of the Soviet Academy of Sciences, in connection with the complex investigation of Uralian ore deposits, mainly of contact metasomatic origin.

I.

According to the up-to-date point of view, shared by most of the interested scientists, the formation of so-called contact metasomatic deposits is due to the interaction of magmatic emanations and solutions with limestones or some other rock which have come into direct contact with the magmatic body. It is further supposed that the gaseous emanations and liquid solutions are deriving from the same magma melt which has given rise to the magmatic rock body, in contact with which the ore body occurs, and which is consequently called mother intrusive.

The detailed study of a great number of Uralian contact-metasomatic deposits, and the geological facts obtained thereby have permitted the assumption that the differentiation of iron, and other metals accompanying it, out of the silicatic melt of the magma to form an independent phase, as well as their concentration into ore bodies in the surrounding rocks, is a consequence of assimilation processes. The above view was checked and entirely corroborated by laboratory experiments.

It was found that on fusing some igneous rock, granite, basalt or porphyrite, with limestone, and cooling the melt gradually, iron separates, as a rule with the beginning of slow recrystallization, from the silicate melt and is transported upwards. Thus it may reach the upper and lateral surfaces of the melt and even is carried beyond its limits. This process is so regular that, even when limestone is alloyed with an expressly leucocratic rock of no more than one per cent iron content, there accumulates iron in considerable quantity — as related to the bulk of

the entire melt, — at the models of ore bodies. In the course of limestone assimilation by the magma the strong calcium cation expels iron from the bonds it usually occurs in: thus assimilation brings about the separation and transport of ore forming compounds.

According to experimental results, this process can be outlined as follows: in the course of fusing the mix of limestone and magmatic rock, iron is separated in the form of very small droplets evenly distributed in the

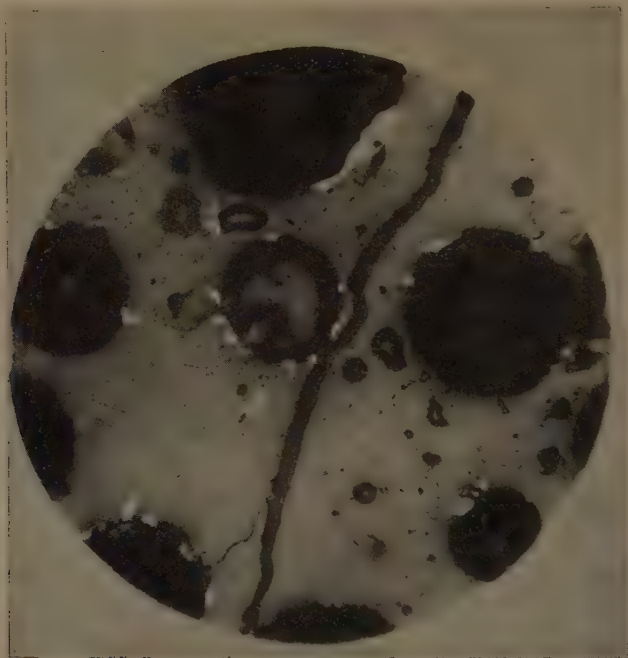


Fig. 1. Segregation of metallic iron (white) arounds gas bubbles (black). Reflected light, $63\times$

melt. These droplets then accumulate and are trapped by gas bubbles, in a manner reminding of ore flotation. At the same time, the droplets begin to gain size. This process is illustrated by the photographs of Figs. 1—5; in the first one, sporadic iron droplets occur on the surface of the bubble in Fig. 2, these form already an almost continuous shell, in Fig. 3, this shell has an increased thickness, in Fig. 4 the drop of iron appears within the bubble, by which it is transported upwards; after the crystallization of the melt, these drops form globules, as seen in Fig. 5.

These small iron globules, having a diameter up to 2 millimetres, were in most cases situated above the surface of the crystallized melt, *i. e.* they were transported outwards. Because of their weight, the drops occupy small depressions on the surface of the slowly cooling melt (Fig. 6). In the concentra-

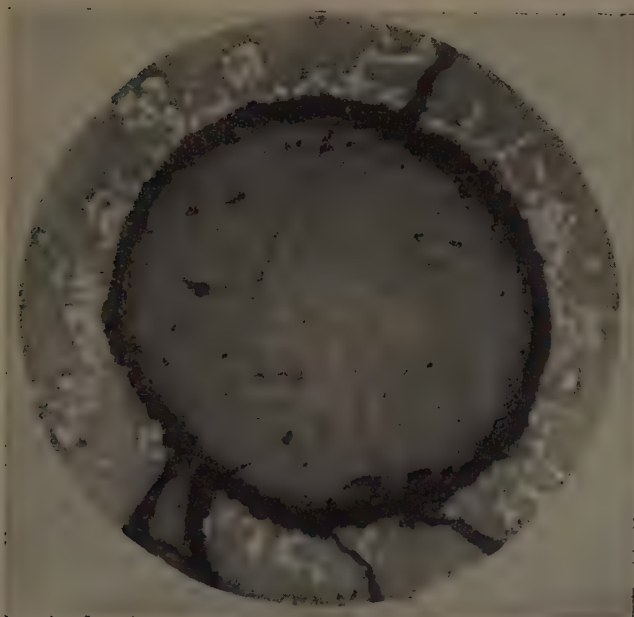


Fig. 2. Accumulations of metallic iron (white) around gas bubble. Reflected light, $86\times$

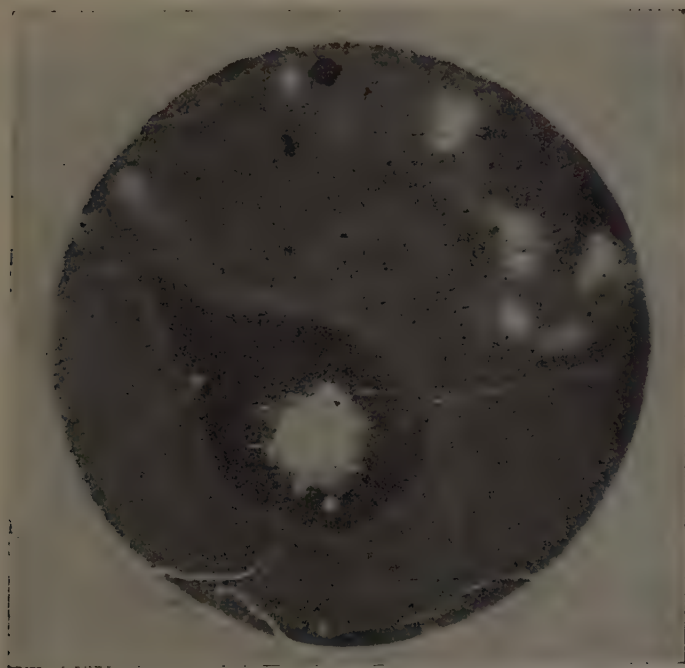


Fig. 3. Concentration of ore matter (black) around gas bubble (white). Transmitted light, $60\times$



Fig. 4. Ore drops (black) in gas bubbles (white). Transmitted light, $63\times$

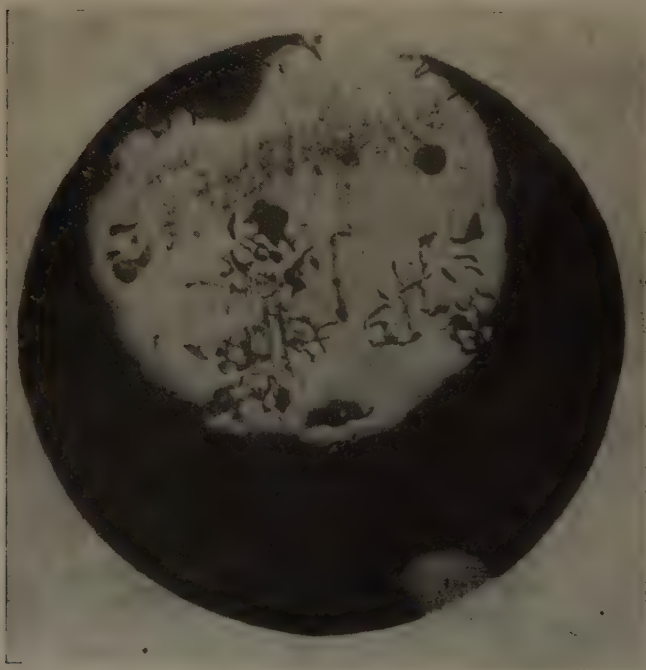


Fig. 5. Cross section of globule of metallic iron. Reflected light, $63\times$

tion of the iron droplets surface tension plays an important part, just like in the well-known process of accretion of mercury droplets. The importance of gases in this process is indicated by the occurrence of upgrown chromemagnetite crystals on the wall of the crucible, some centimetres above the surface of the melt (Fig. 7). In case the fusion experiment was carried out in an oxidizing medium, a thin veneer of magnetite instead of iron drops was observed on the surface of the crystallized melt. The structure of this

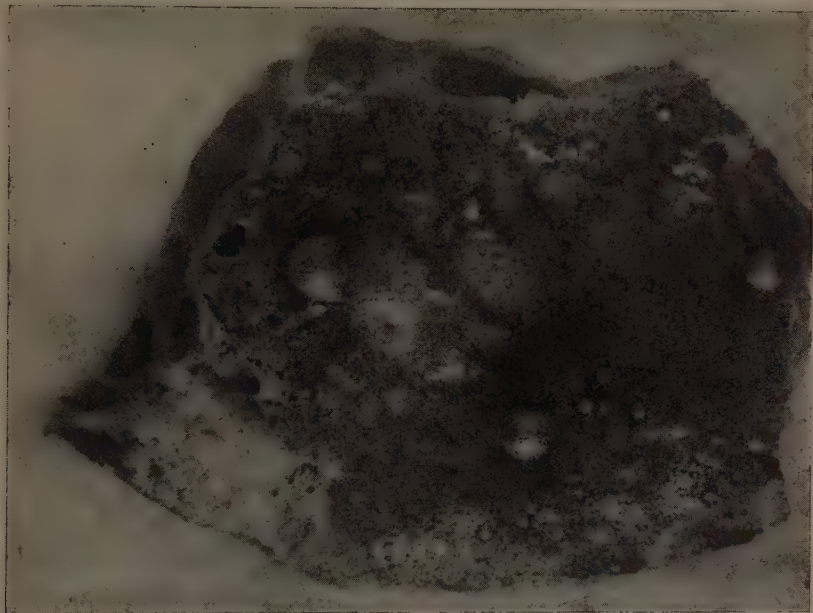


Fig. 6. Metallic iron globules developed at the surface of a crystallized melt of a granite-limestone mixture. $4,5\times$

veneer is much resembling that of natural massive magnetite (Fig. 8). In other cases the secretion of minute hematite flakes could be observed (Fig. 9).

We call attention to the fact that the separation of iron was observed not only on mixing limestone with an igneous rock but also when granite was mixed with some calcium-rich igneous rock such as porphyrite or basalt.

Further experiments concerning the fusion of magmatic rocks have shown that the part played by limestone is not restricted to separating, transporting and depositing iron ore. In cases where limestone pieces are put into a basalt or porphyrite melt, or even when these melts arrive in contact with powdered limestone, the latter attracts to itself the iron occurring in the melt. After the crystallization of the melt it is readily observed that there is a zone of lighter colour surrounding these pieces. This is caused by the extraction of the iron content of the surroundings and its accumulation



Fig. 7. Chrome-magnetite crystals on the wall of the crucible. Reflected light, $86\times$

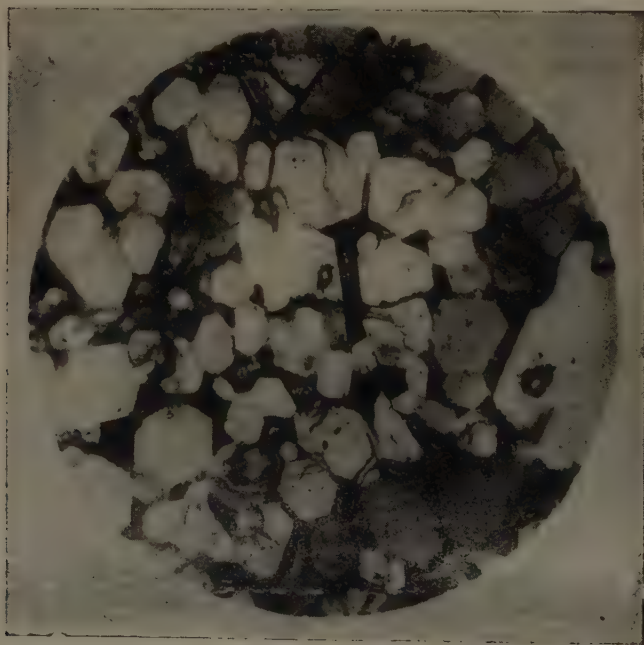


Fig. 8. Massive panidiomorphic magnetite ore on the surface of a granite and limestone melt. Reflected light, $190\times$

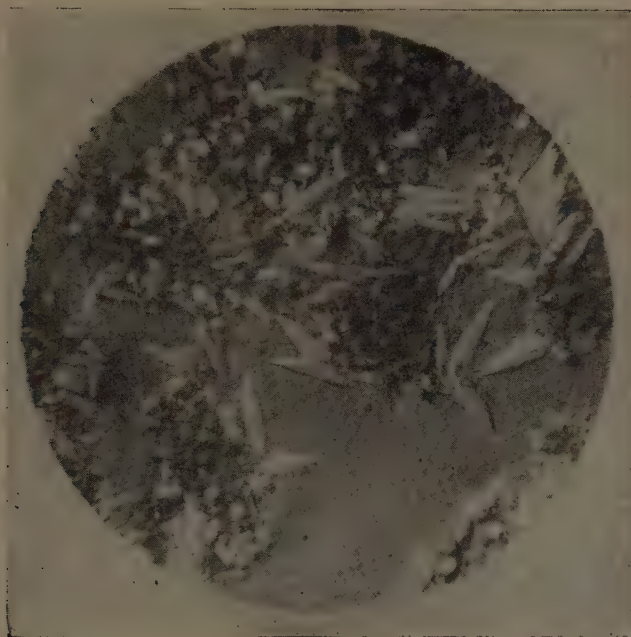


Fig. 9. Accumulation of hematite flakes (light grey) on the solidified surface of a granite- and porphyrite melt. Reflected light, 62×

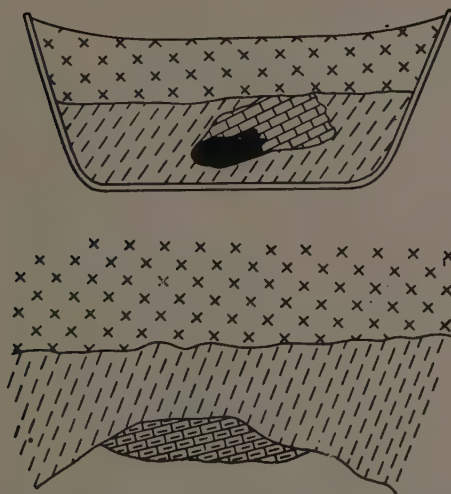


Fig. 10. Interaction of basalt and limestone. Cross section of the crystallized melt. (Crosses : basalt. Dashed surface : the same, with a light green colour because of the emigration of iron. Brick-staple sign : decomposed limestone ; the same with dashes : limestone imbued with iron ; black : accumulation of pure ore. Natural size

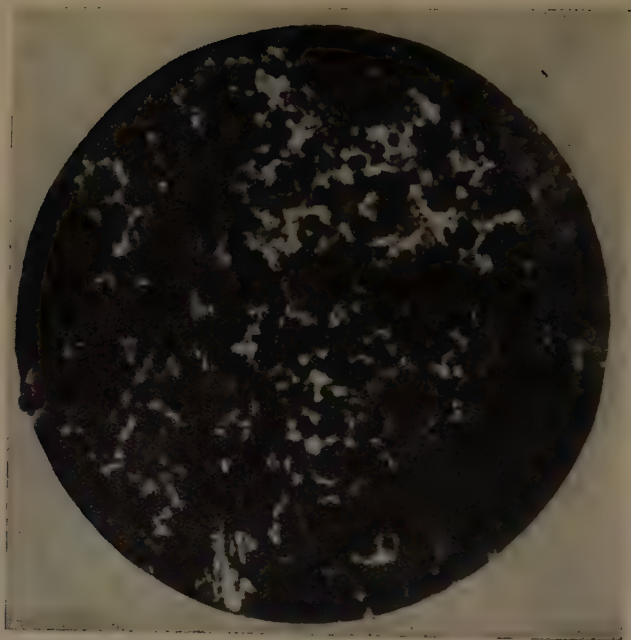


Fig. 11. Ore impregnations (white) in decomposed limestone. Reflected light, $86\times$



Fig. 12. Replacement of limestone by iron ore (black). Contact of basalt with limestone after fusion and crystallization. $2,5\times$

in the decomposed limestone (Fig. 10). In this limestone, consisting at the end of the experiment of an aggregate of undissolved calcium oxide grains, there occur inclusions of scattered ore grains (Fig. 11). The accumulation of such ore grains may reach different stages, sometimes yielding forms much resembling natural massive ores (Figs. 12—13). As is known, deposits of this kind are formed in nature by the substitution of limestone xenoliths of the igneous rocks (metasomatic substitution).

As seen above, the experiments have proved that the ore material may be separated in the course of assimilation. It was further proved that the ore droplets thus separated may concentrate, and be transported to, or even

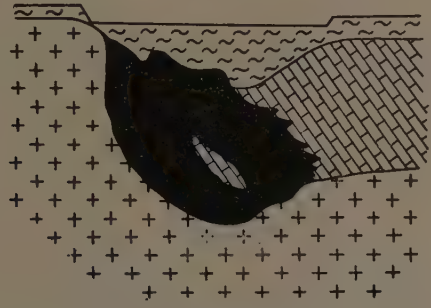


Fig. 13. Replacement of limestone by iron ore (black). The limestone is included by an intrusive (crosses). Profile of the Kamensk contact metasomatic iron ore deposit, USSR.

across, the periphery of the magmatic intrusion: with other words, the above outlined mode of formation of contact metasomatic ore deposits was shown to be possible.

Table 1

Behaviour of some metals during the melting of rock mixtures (on the basis of the data of the quantitative and qualitative spectral analysis)

Test. No.	Starting material	Metal	Relative quantities		
			in the starting material	in the melt	in the globules
50	Granite + limestone, 1 : 1	Nickel	not det.	not det.	++
		Cobalt	not det.	not det.	+
		Vanadium	not det.	not det.	+
		Manganese	1,0	1,33	0,44
		Titanium	1,0	2,3	nil
		Tin	not det.	not det.	+
55	Syenite + limestone, 1 : 1	Nickel	not det.	not det.	++
		Cobalt	not det.	not det.	++
		Vanadium	not det.	not det.	+
		Copper	1,0	1,0	20,0
		Manganese	1,0	1,36	0,49
		Titanium	1,0		nil

The experiments also show that there are a number of metals of similar behaviour. According to analyses the iron globules accumulated on top of the melt contain copper, nickel, cobalt, manganese, tin and vanadium extracted from the fused granite and syenite (Table 1). The concentration of these elements in the original rock material has been so small as to be spectroscopically undemonstrable, whereas in the iron globules they have reached a considerable concentration.

II.

The experimental data outlined above have characterized the extraction, concentration and transport to the surface of ore material in a magma melt. Not less important, from the practical point of view, are the problems of the behaviour of the ore-bearing fluid outside the bounds of the intrusive, namely the problem of its migration, the modes of its appearance in the host rock, and its entire further history up to the crystallization of the ore material, *i. e.* to the formation of the ore deposit. In nature, an important role is played by deposits considered to have formed out of so-called post-magmatic solutions derived from the cooling mother intrusive. Even at the beginning of ore mineralogy, attention was paid to the regular arrangement, the zonality of the individual types of deposits around the mother magma. By experimental studies it has become possible to define a number of factors determining the location of the deposits around the mother magma as well as the concentration of the individual metals in one or the other of these deposits.

It was by the thermodynamical study of natural mineral associations that Academician D.S. KORZHINSKY could determine the behaviour of different substances under transport in solution. In this connection he has introduced the concept of the geochemical mobility of elements, expressing the migrative ability of an element in the Earth's crust. As regards the seepage of solutions through the rocks, different series of experiments were carried out to determine the influencing factors. It has been experimentally demonstrated that there arises a so-called filtration effect, *i. e.* part of the dissolved substance shows a backlog as related to the proceeding of the solvent. As a first approximation, the filtration effect on a given element may be considered to be about inversely proportional to the geochemical mobility of the same. Filtration effect was found to depend on a number of external and internal influences. Eventually the effect may be quite considerable (50 per cent and more of the dissolved material). Its influence is different on various components: consequently, it brings about a differentiation of the latter, *i. e.* the individual components of the solution will move with different velocity and will be deposited at different places in a rock series of varying per-

meability. Experimental studies have revealed a number of hitherto unknown factors influencing the filtration of solutions and, as a matter of fact, governing the development of ore deposits.

It has been found out that the intensity of the filtration effect depends on the porosity and temperature of the host rock, on the pressure confining the solution and on the composition of the solution. In this last respect the sizes of the dissolved particles — in the case of electrolytes the radii of the hydrated ions — have to be taken into account, as well as the diffusion coefficient and the concentration of the solution. The most important of

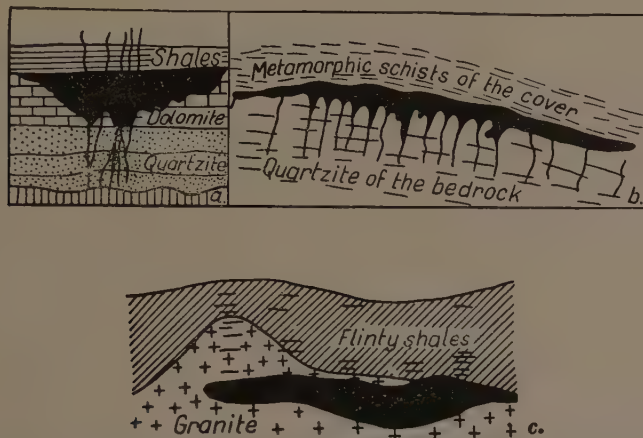


Fig. 14. Examples for the formation of ore deposits (black) in front of semipermeable layers: a: according to IRVING, b: according to SPENCER, c: according to SMIRNOV

these findings is that the filtration effect depends in the first place on the radii of the hydrated ions on the one hand, and on the amount and nature of the porosity of the rock on the other.

The quantity of substance held back from the solution depends on the distribution of the minutest ultrapores of the rock. The greater the percentage of ultrapores smaller than $50 \mu\mu$, the more intense the filtration effect. The great pores are traversed by the solution without its losing any of the dissolved substances. On the other hand, compact rocks with but a small number of minute pores will let the water pass by and will capture only the dissolved material. These rocks will present a natural barrier to the dissolved substances, which will be precipitated in front of them. In this way, ore deposits may be formed out of metalliferous solutions. Geological literature knows about a number of cases where ore deposits were formed in front of such semi-permeable barriers. In such cases the solvent has seeped across the rock, while the dissolved material was deposited on the boundary of the same (Fig. 14).

It is probably by such a mechanism that the formation of the banded barytic, sulphidic ore along the contact of siderite and marl in Rudabánya, Hungary, may be explained.

On the other hand, the filtration effect also depends on the composition of the solution itself. In true solutions, generally occurring in the processes of the terrestrial crust, the valency relations and the intensity of hydration play an important part. Hydrated ionic radius was found to be one of the parameters determining the filtration effect. The greater the hydrated ionic radius, the greater the filtration effect — *i.e.* the more readily the dissolved material will be kept back. Investigations have shown, at the same time, that the mobility of colloidal solutions in rocks is extremely small. This circumstance is due to just the filtration effect described.

When considering the geochemical mobility of a given set of elements from the point of view of filtrating through a given kind of rock, it is the hydrated ionic radius of a given element that has to be considered in the first place. It may be assumed that the filtration of a given element through a given kind of rock is controlled by the hydrated ionic radius of the element and by the size of the micropores of the rock. Most probably, these are the factors determining the zonal distribution of metal ions around the mother magma. This may be the reason why the elements with the greatest hydrated ionic radii are situated closest to the intrusive.

The comparison of hydrated ionic radii makes possible value the known facts of concentration of the individual elements. Thus it is entirely probable that, because of their great hydrated ionic radii and their correspondingly small geochemical mobility, chromium and titanium will accumulate in the intrusive itself.

The similarity of the hydrated ionic radii explains the close connection between iron, nickel, cobalt, manganese and copper in magmatogenic deposits. These elements, having hydrated ionic radii of about the same size, will pass through the rocks with about equal probabilities of being filtrated. The hydrated ionic radius of copper is somewhat less than that of ferric iron. This explains the somewhat intenser separation of copper from the above named group of elements and its occurrence at somewhat greater distances from the mother magma, as observed in a number of localities.

The close connection between the accumulation of copper and zinc may also be explained by the almost exact coincidence of their hydrated ionic radii. On the other hand, the much greater geochemical mobility of lead is due to the much smaller ionic radius of this element. Lead is consequently deposited farther off the mother magma and is concentrated mainly in the late hydrothermal formations. In the latter the connection with the mother intrusive is much less manifest than in the case of *e. g.* contact metasomatic copper deposits.

The concentration of rare earths as well as beryllium and some other elements in pegmatites is due to their great hydrated ionic radii. Because of their small migrative ability they concentrate in the residual melt. On the other hand, the great geochemical mobility of alkali metals, as stated by Academician KORZHINSKY, may be explained by the smallness of their hydrated ionic radii.

It would be possible to enumerate a number of other examples, but even on the basis of the above said the great importance of the filtration effect in intracrustal processes and especially in the genesis of ore deposits is emerging quite clearly. Of course, the significance of experimental results must not be overrated. Ore genesis in nature is governed by a great number of factors of which the filtration effect above described is but one.

The laboratory experiments described in the present paper are regarded only as a beginning, which does cover but a small part of the possible aspects of the matter. Moreover, it is principally impossible to reproduce geochemical processes by experiments, as at least one of the controlling factors — time — cannot even be approximated. Thus the experiments are only able to clear the possibility in principle of a given phenomenon.

REFERENCES

1. Овчинников, Л. Н. — Максенков, В. Г.: Экспериментальное исследование фильтрационного эффекта в растворах. Изв. АН СССР, серия геологическая, **1949**. № 3.
2. Овчинников, Л. Н. — Шур, А. С.: О фильтрационном эффекте при просачивании растворов через минеральные фильтры. Труды IV совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. АН СССР, вып. **11**, 1953.
3. Овчинников, Л. Н.: Экспериментальные исследования в связи с изучением рудных месторождений. Труды ГГИ УФАИ СССР, вып. **26**. Минералог. сборник, № 3, 1955.
4. Овчинников, Л. Н. — Шур, А. С.: Исследование инфильтрации растворов под давлением. Труды ИГЕМ АН СССР, **1956**. вып. 6.
5. Овчинников, Л. Н.: Геохимическая подвижность элементов по экспериментальным данным. Доклады АН СССР, **109**. № 1. 1956.
6. Овчинников, Л. Н. — Меттих, Л. И.: Связь рудообразования с ассимиляцией по экспериментальным данным. Труды V-го совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. АН СССР, 1958.

EXPERIMENTALE UNTERSUCHUNG DER ERZBILDUNGSPROZESSE

L. N. OWTSCHINNIKOW

Zusammenfassung

Im vorliegenden kurzgefassten Aufsatz wünscht der Verfasser die allgemeinen Ergebnisse jener Experimentaluntersuchungen darzulegen, die in erster Linie bezüglich des Kontakt-metasomatismus im Laboratorium des Montangeologischen Institutes der Uraler Filiale der Akademie der Wissenschaften der UdSSR in Verbindung mit der Komplexuntersuchung der Erzlagerstätten des Ural-Gebirges durchgeführt wurden.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Л. Н. ОВЧИННИКОВ

Резюме

В настоящем кратком докладе излагаются некоторые общие результаты экспериментальных исследований, проводимых в Лаборатории минералогии и геохимии Горно-Геологического Института Уральского филиала Академии Наук СССР, в связи с комплексным изучением рудных месторождений Урала, главным образом контактово-метасоматического происхождения.

HYDRATED IONIC RADII AND HYDROTHERMAL ORE GENESIS FROM THE POINT OF VIEW OF THE GEOCHEMICAL POTENTIALS

By

E. SZÁDECZKY-KARDOSS*

EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

The lecture of Doctor L. N. OVCHINNIKOV**, reports on two series of experiments of great importance for geology. Both series give results touching the essence of the problems and are characterized by simplicity and clarity. Both series of experiments are important contributions to the solution of the basic problem of the migration of elements.

One of the sets of experiments concerns the series of mobility of elements as determined by KORZHINSKY [4] and offers a possibility of solving the problem of interrelation between ionic radius and mobility, the solution of which was hitherto handicapped by serious contradictions. WEGMANN, BACKLUND, LAPADU-HARGUES, ALDERMANN [5—8] and others have pointed out the possibility of an inverse relation between mobility and ionic radius. They have reckoned, however, mostly with ionic radii determined in ionic space lattices. The present author has, in connection with a study of KORZHINSKY's mobility series, pointed out in 1954 the untenability of such a view [9], stating, that some of the most mobile ions as *e. g.* OH, Cl, K possess the greatest ionic radii. It was found that the mobility series of elements shows a quite unequivocal parallelism to the series of ionic densities ("Ionenwichte") on the one hand and of ionic potentials on the other. The monotonous interrelation with ionic potential indicates that the mobility of the element is depending on its "relative solubility" or "relative fusibility" *i. e.* on the readiness of its liberation out of a solid mineral bond. The greater the ionic potential, the more rigidly is the ion bound in the crystal lattice, *i. e.* the smaller will be its mobility. On the other hand, the correlation with ionic densities seems to suggest an effect of gravity on the ions moving upwards by filtration from greater depths [9].

The investigations of OVCHINNIKOV have clarified the modes of transportation of a free ion in solution. According to his results the mobility of dissolved

* Presidential contribution to the lecture "Study of the processes of ore genesis" delivered by Doctor Ovchinnikov before the Geochemical Council of the Hungarian Academy of Sciences.

** Published in the present number of Acta Geologica.

ions is inversely proportional to the hydrated ionic radii. The theoretical correctness of this assumption is evident, as the ions of an aqueous solution occur in the hydrated form, not with the ionic radii observed in the lattice. Such transportation may be assumed in the metamorphosis of crystalline schists and in the formation of most of the ores. Thus KORZHINSKY [4] considers the formation of crystalline schists, and MACKAY [10, 11], the distribution of ores, to be governed by filtration dependent on hydrated ionic radii.

The assumption of KORZHINSKY is corroborated by the data of Fig. 3. of the paper [9]. This diagram shows that the mobility of elements as determined by KORZHINSKY is a monotonous function not only of ionic potentials and ionic densities, but also of the hydrated ionic radii.

The validity of MACKAY's and OVCHINNIKOV's assumption regarding the filtrative differentiation of ores, may be checked in the knowledge of the numerical values of the hydrated ionic radii of the ore-forming heavy-metal ions. However, most of the necessary data are unknown hitherto. MACKAY mentions, without giving numerical values, a decrease of hydrated ionic radii in the sequence Sn-Cu-Pb-(Hg) on the basis of hydrophylic or hydrophobic properties. OVCHINNIKOV gives numerical values of the hydrated ionic radii of Co, Zn and Cu [1] only.

However, an empirical relationship discovered recently [12] offers a general solution of this problem. On the basis of this relationship hydrated ionic radii may be computed of the radii measured in the space lattice and the ionic potentials. The ionic potential varies directly with the square of the thickness of the hydration mantle around the ion in aqueous solution.

On the hand of this relation we have computed the hydrated ionic radii of the more important ore forming heavy metal ions (Table I), and listed the same in a decreasing order (Table II).*

It is seen in Table II that the series of hydrated ionic radii possesses a certain similarity to the average ore formation sequence. The decreasing order of hydrated ionic radii of the more important ore forming elements roughly corresponds to the spatial and temporal succession of ore formation. The similarity to the sequence of EMMONS-BERG :

(W, Sn, Mo), Bi, As, Cu, Zn, Pb, Sb, Hg

* As the difference between hydrated and lattice radii is smaller for the ions with eighteen-electron shells than for those with an octet configuration (see the data of Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}), it is possible that the correct hydrated ionic radii values are, in case of ions of greater ionic potentials, somewhat less than given in the tables.

Table I and especially Table II shows that, the hydrated ionic radii mostly exhibit a covariance with the valency of the ion. Hydrated ionic radii being determined by the radii observed in the ionic lattice and by the ionic potential, with the increase of the ionic potential the lattice ionic radius becomes almost negligible as related to the hydrated one, so that the ionic potential will play a decisive role in determining the numerical value of the hydrated ionic radius. Ionic potential is, however, directly proportional to valency and inversely proportional to ionic radius, which generally decreases with the increase of valency. Thus the hydrated ionic radius will be roughly proportional to the valency of the ion.

Table I

	Ionic radius in the space lattice $r(\text{\AA})$	Ionic potential ψ	Hydrated ionic radius $r_h/\text{\AA}$		Ionic radius in the space lattice $r(\text{\AA})$	Ionic potential ψ	Hydrated ionic radius $r_h/\text{\AA}$
Cd ²⁺	1,03	1,94	3,3	F ⁻	1,33	0,75	1,6
In ³⁺	0,92	3,26	(4,1)	S ²⁻	1,74	1,15	2,8
Sn ²⁺	2,15	(0,93)	2,8	Cl ⁻	1,81	0,55	1,2
Sn ⁴⁺	0,74	5,41	4,8	Sc ³⁺	0,83	3,62	4,1
Sb ³⁺	0,90	3,33	4,2	Cr ³⁺	0,64	4,69	4,3
Te ²⁻	2,11	0,94	3,0	Fe ³⁺	0,67	4,48	4,3
I ⁻	2,20	0,45	1,2	Ti ³⁺	0,69	4,35	4,3
La ³⁺	1,22	2,46	(3,9)	Ti ⁴⁺	0,64	6,25	5,0
Ce ³⁺	1,18	(2,54)	(3,9)	V ³⁺	0,65	4,62	(4,4)
Gd ³⁺	1,11	(2,70)	(3,9)	Cu ⁺	0,96	1,04	1,7
Ta ⁵⁺	0,68	7,25	5,5	Cu ²⁺	0,83	2,41	3,5
W ⁴⁺	0,68	(5,88)	4,9	Zn ²⁺	0,83	2,41	3,5
Pt ⁴⁺	0,52	(7,69)	(5,4)	Ga ³⁺	0,62	4,84	(4,4)
Au ⁺	1,37	0,73	1,4	Ge ⁴⁺	0,44	9,09	—
Hg ²⁺	1,12	1,79	3,3	As ³⁺	0,69	(4,34)	4,3
Tl ⁺	1,49	0,67	1,4	As ⁵⁺	0,47	10,64	—
Pb ²⁺	1,32	1,51	3,2	Se ²⁻	1,91	1,05	2,9
Pb ⁴⁺	0,84	4,77	(4,6)	Y ³⁺	1,06	2,83	(3,9)
Bi ³⁺	1,20	(2,50)	3,9	Zr ⁴⁺	0,87	4,60	4,6
Th ⁴⁺	1,10	3,64	4,4	Nb ⁵⁺	0,69	7,25	5,5
U ⁴⁺	1,05	3,81	4,5	Mo ⁴⁺	0,68	5,88	5,0
Be ²	0,34	5,88	4,6	Mo ⁶⁺	0,62	(9,67)	—
O ²⁻	1,32	1,51	3,1	Ag ⁺	1,13	0,89	1,7

and to that of FERSMAN :

Mo, Zn, Fe, Cd, Pb, Cu, Hg, Ag

is apparent. (In the EMMONS-BERG sequence (W, Sn, Mo) represent about synchronous depositions. Au, not represented, is distributed between the stages up to Cu, and Ag between the stages Cu to Pb.)

Moreover, the sequence of hydrated ionic radii, more or less coinciding with the sequence of crystallization, may be extended towards higher temperatures, up to the pegmatitic elements, *i. e.* to the beginning of the crystallization of aqueous solutions (13). Thus, the series begins with the main pegmatitic elements having greatest hydrated ionic radii.

In this way our new data corroborate the view of MACKAY and OVCHINIKOV, that the processes of pegmatitic-pneumatolytic and hydrothermal

Table II

Hydrated ionic radius r_h		
Nb ⁵	5,5	} Pegmatitic
Ta ⁵	5,5	
Mo ⁴	5,0	} Pegmatitic-pneumatolytic
Ti ⁴	4,9	
W ⁴	4,9	
Sn ⁴	4,8	
Zr ⁴	4,6	
Be ²⁺	4,6	
U ⁴	4,5	
Th ⁴	4,4	
V ³	4,4	
As ³	4,3	
Sc ³	4,1	
La ³⁺	3,9	
Gd ³⁺	3,9	
Ce ³⁺	3,9	
Bi ³	3,9	
Cu ²	3,5	} Hydrothermal
Zn ²	3,5	
Fe ²	3,5	
Hg ² (!)	3,3	
Cd ²	3,3	
Pb ²	3,2	
Te ²	3,0	
Se ²⁻	2,9	
S ²⁻	2,8	
Cu ⁺	1,7	
Ag ⁺	1,7	
Au ⁺	1,4	
Tl ⁺	1,4	

ore formation are partly governed by the filtration effect of the metallic ions according to the succession of their hydrated ionic radii.

However, the coincidence between the two sequences is not complete. Thus pegmatitic Zr⁴ and Ti⁴, rare earths, hydrothermal Au, and Cu as seen in the EMMONS-BERG sequence, actually crystallize earlier, while Hg actually crystallizes later than postulated by the sequence of hydrated ionic radii.

(It will be perhaps possible to interpret some of these differences by valency transitions, *i. e.* by the assumption of a more than univalent Au occurring in metalliferous solutions, or by the presence of a univalent, hitherto unobserved, but theoretically possible variety of Hg. Differences may also to some extent be due to the formation of complexes of heavy metal ions [14].)

In any case, there will remain serious discrepancies between the sequence of hydrated ionic radii and the succession of ore formation. It may be consequently assumed that factors other than the hydrated ionic radii are also effective in determining the sequence of ore genesis.

One has to take into account, in the first place, that the filtration of a given set of ions does not necessarily imply the crystallization of the ore or metamorphic minerals. Crystallization is equivalent to bond-formation between oppositely charged ions, and this is independent of the mobility by filtration and of hydrated ionic radii. Crystallization is determined by the forces of the chemical bond, the approximate geochemical expression of which is given, by the ionic potential. Thus the succession of crystallization depends on the compound potential of the given mineral too [13], obtained by averaging the potentials of the individual ions of the compound.

Thus the migration of elements is influenced by the ionic potential at least in three ways: firstly, in the course of the liberation of the ions from solid compounds, by the fact that elements of small potential are more readily liberated. Secondly, in the course of their transport in the form of solutions of heavy-metal ions, by the fact that the hydrated ionic radii of the elements of smaller potential will be smaller, consequently these elements may hardly be filtrated and thus they will travel farther. Thirdly, in the course of the recrystallization of free ions, by the fact that ions of small potential will enter the crystalline bond later, and are therefore more easily transported.

The geochemical role of hydrated ionic radii in magmatic silicatic melts cannot be proved. The separation of Cr and Ti ores in the course of pre-crystallization cannot be, as seen in Table II, derived from hydrated ionic radii. Evidently, in the water-poor silicate melt of higher temperature, the ions do not occur in the hydrated state.

*

The second set of experiments of Doctor OVCHINNIKOV concerns the simultaneous fusion of magmatic rocks and limestone. The experimental reconstruction of the formation of metasomatic iron ore deposits in a crucible is a remarkable result of experimental geology. It shows that metasomatic iron ores may be formed without special postmagmatic ore-bearing solutions, by the immediate separation of iron ions from the liquid magma by adjacent limestones.

The answer to the problem, as to why iron will be separated in the first place from the melt, may be given as follows. In the magma (*i. e.* in the fused magmatite of the experiments) iron is the prevailing variable valency element. Therefore by the shifts in redox potential, due to the rise in temperature, the iron compounds become unstable. This initial mobilization of iron is a process analogous to that described by the present author in connection with the formation of pseudoopacitic volcanites, as the first stage of the formation of metamagmatites [15]. This assumption is corroborated also by the fact that according to the experiments of Doctor OVCHINNIKOV all other concentrated elements (Co, Ni, Mn, V, Cu) are also of variable valency.

Another factor which may play a role is the presence of calcium in superfluous quantities.

If the gas bubbles mentioned in connection with the experiment are derived from the dissociation of calcite, a special case of the transvaporization process is also, to some extent, experimentally corroborated [15]. Namely, according to the idea of transvaporization, there is mostly no direct incorporation of surrounding rocks by melting in the case of the so-called "assimilation"; instead, the high-pressure volatile CO_2 , produced in the limestone by the hot magma, penetrates in the magmatic melt of smaller pressure, producing the transvaporizatory effect. Only the other product of dissociation, CaO , is really dissolved in the magma rendered less viscous and more solvent by transvaporization.

The experiment of Doctor OVCHINNIKOV illustrates also why the ore body is formed at the margin instead of in the inside of the intrusive mass. The final result of transvaporization is an equalizing of pressure, resulting in an upward migration of the small-density gases. Thus the ore transported by the gas bubbles will, in the first place, crystallize above the intrusive body. The recognition of the great practical importance that most of the contact deposits occur in such a position, is in good agreement with the direct geological observations (see *e. g.* the profiles of SCHNEIDERHÖHN's textbook 1941).

It is unnecessary to assume a migration of the heavy metal ions from great distances by the formation of ore bodies by transvaporization. The average total iron oxide content of granite is 3.2 per cent, that of quartz diorite about 5—6 per cent. The mass of a given oxidic iron ore deposit may be thus derived from a quartz diorite mass 20 times (or 40 times by assuming a 50 per cent efficiency) as great. With other words, the radius of the quartz diorite body yielding the iron deposit has to be only about $3.4 \sqrt[3]{40}$ times as great as that of the ore body (considering 50 per cent efficiency). Thus the problem of formation of a contact metasomatic iron ore deposit may be readily solved by considering the thickness of the magmatite rim in contact with the ore body.

However, the new way of deriving contact deposits has yet to explain a number of problems. Why is no FeCO_3 formed, in spite of the abundance of CO_2 ? Does CO_2 evaporate the melt before the crystallization of FeCO_3 could take place, in consequence of the enormous pressure of transvaporization, loosening the surrounding rock?

Why does this kind of ore occur in nature chiefly only in connection with carbonatic rocks? Perhaps because only limestone dissociation may yield enough oxygen to increase the redox potential by the amount necessary to mobilize iron and the other elements of variable valency?

The separation and transvaporizational concentration of ore bodies is possible also in case of other heavy metal ions of variable valency. Perhaps the formation of contact-metamorphic uranium deposits, described lately by American geologists, may be also explained in this way.

All this underlines the importance of the experiments of Doctor OVCHINIKOV. I congratulate and thank him for his interesting lecture in the name of the Geochemical Council of the Academy of Sciences.

REFERENCES

1. Овчинников, Л. Н.: Геохимическая подвижность элементов по экспериментальным данным (The geochemical mobility of elements in the light of experimental data). Doklady AN SSSR., 1956., 1.
2. Овчинников, Л. Н. — Шур А. С.: Исследование инфильтрации растворов под давлением. (Study of the filtration of solutions under pressure). Trudy IGM AN SSSR., 1956., 6.
3. KORZHINSKY, D. S.: Phase rule and geochemical mobility of elements. Internat. Geol. Congr. 1948. London Proc. II. 50—57 (1950).
4. KORZHINSKY, D. S.: Differential mobility of components and metasomatic zoning in metamorphism. Internat. Geol. Congr. 1948. London Proc. III. 65—72. (1950).
5. WEGMANN, C. E.: Zur Deutung der Migmatite. Geol. Rundschau, 26. 305—350. 1935.
6. BACKLUND, H.: Zum Werdegang der Erze. Geol. Rundschau, 32. 60—66. 1941.
7. LAPADU-HARGUES, P.: Sur l'existence et la nature de l'apport chimique dans certaines séries cristallophylliennes. Bull. Soc. géol. France, Sér. 5. 15. 1945.
8. ALDERMAN, A. R.: The genesis of sillimanite and kyanite rocks by alumina metasomatism. Internat. Geol. Congr. 1948. Proc. III. 125—126 (1950).
9. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Studien über die geochemische Migration d. Elemente, III. Über die Rolle der Oxydationsgrade der Ionenwichten in der Gesteinsmetamorphose. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. 2. 269—284, 1954.
10. MACKAY, R. A.: The control of impounding structures on ore deposition. Econ. Geol. 41. 13—46. 1946.
11. MACKAY, R. A.: Contrast in rock permeability as a major cause in ore deposition. Internat. Geol. Congr. 1948. Rep. XII. 165—191. (1950).
12. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Das Verbindungspotential und seine Beziehungen zum Schmelzpunkt und zur Härte. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. 3. 105—115. 1955.
13. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Über die Energetik der magmatischen Gesteins- und Erzgebilde. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. 3. 116—163. 1955.
14. RIDGE, J. D.: The transportation and deposition of hydrothermal minerals. XX. Congr. Geol. Internat. Mexico 1956. Resúmenes.
15. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: On the petrology of volcanic rocks and the interaction of magma and water. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. 5. 197—233. 1958.
16. SCHNEIDERBÜHN, H.: Lehrbuch d. Erzlagertstättenkunde, Jena 1941.

BEMERKUNGEN ZU EINER ARBEIT VON F. LEUTWEIN UND K. DOERFFEL

Von

E. SZÁDECZKY-KARDOSS*

EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

Die Arbeit »Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie« von F. LEUTWEIN und K. DOERFFEL [Geologie, 5 (1956) 65—100] enthält — ausser kleineren Missverständnissen — einige grundlegende Irrtümer, die eine Berichtigung benötigen. Die wichtigsten prinzipiellen Irrtümer sind die folgenden:

1. LEUTWEIN und DOERFFEL hatten die Grundidee des Verbindungspotentials missverstanden und sind der Meinung, dass das Verbindungspotential gewissermassen ein Begriff etwa zum Ersatz der Gitterenergie sei.
2. Zum Vergleich des Verbindungspotentials und der Gitterenergie geben sie eine mathematische Ableitung, welche dreifach, nämlich definitionsmässig, mathematisch und physikalisch unrichtig ist und dementsprechend zum irrtümlichen Resultat führt. Aus diesem Resultat werden weitgehende Folgerungen gezogen, die folglich ebenfalls irrtümlich sind.
3. Ihre Arbeit betrachtet die Gitterenergie einerseits und die freie Energie bzw. freie Enthalpie andererseits als in Praxis gleichbedeutende Begriffe.
4. Sie sind der Meinung, dass aus der Gitterenergie die Richtung der chemischen Reaktionen, also z. B. die Kristallisationsfolge im allgemeinen abzuleiten sei.

In der Arbeit von Professor F. LEUTWEIN und seinem Schüler K. DOERFFEL: »Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse, unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie«, wird ein Vergleich der von einem von ihnen beschriebenen Variante der FERSMANSchen EK-Berechnung mit meinem Verbindungspotential-Verfahren gegeben. Die sich zu älteren Arbeiten von LEUTWEIN verknüpfenden Bemühungen DOERFFELS, die Genauigkeit der EK-Methode zu erhöhen, ist erfreulich.

In ihrer gemeinsamen Arbeit erblicken aber LEUTWEIN und DOERFFEL in der neuen Form der EK-Methode und in der Potentialberechnung zwei Methoden gleicher Zielsetzung. Sie denken daher zwischen beiden Methoden wählen zu müssen, wobei sie natürlich dem eigenen Verfahren den Vorzug zu geben wünschen. Es ist gewissermassen verständlich, wenn sie dabei nicht genügende Objektivität der als Gegnermethode betrachteten Verbindungspotentialrechnung schenken können.

Die Arbeit mangelt jedoch nicht nur an Verständnis für das Wesen des Verbindungspotentials, sondern enthält auch einige tiefgreifende physikalisch-chemische Missverständnisse. Es war anzunehmen, dass diese Missverständnisse und damit die Stellungnahme zu dem Verbindungspotentialproblem von den

* Diese Arbeit wird gleichzeitig auch in der Zeitschrift „Geologie“ publiziert.

Autoren selbst in kurzer Zeit erkannt und verbessert werden. Da jedoch dies binnen anderthalb Jahren nicht geschah, müssen wir selbst einige Bemerkungen diesbezüglich hiemit publizieren.

Die prinzipiellen Hauptirrtümer der Arbeit von LEUTWEIN und DOERFFEL sind die folgenden:

1. Sie hatten die Grundidee des Verbindungspotentials missverstanden und sind der Meinung, dass das Verbindungspotential gewissermassen ein Begriff etwa zum Ersatz der Gitterenergie sei.

2. Zum Vergleich des Verbindungspotentials und der Gitterenergie geben sie eine mathematische Ableitung, welche grundlegende Fehler enthält und dementsprechend zu falschem Resultat führt. Aus diesem Resultat werden weitgehende Folgerungen gezogen, die folglich ebenfalls irrtümlich sind.

3. Ihre Arbeit betrachtet die Gitterenergie einerseits und freie Energie bzw. freie Enthalpie anderseits als in Praxis gleichbedeutende Begriffe.

4. Sie sind der Meinung, dass aus der Gitterenergie die Richtung der chemischen Reaktionen, also z. B. die Kristallisationsfolge im allgemeinen abzuleiten sei.

Zunächst möchten wir allerdings über den positiven Wert der Arbeit Erwähnung tun, welcher durch die Zusammenstellung von exakteren Radienwerten von komplexen Anionen erreicht wurde. Durch diese Daten können auch die Verbindungspotentiale genauer berechnet werden als mit den FERSMANSchen Radienwerten. Wir können die Verfasser zu diesen Daten nur beglückwünschen, trotzdem diese durch die Arbeit von GY. GRASSELLY [8] bereits überholt sind.

Wir folgen nun Punkt für Punkt der Arbeit von LEUTWEIN und DOERFFEL, mit der Bemerkung, dass ihre erwähnten irrtümlichen Ansichten hauptsächlich im Punkt 5 ihrer Arbeit dargestellt wurden, und dementsprechend bei Besprechung dieses Punktes behandelt werden.

Die *Einleitung* gibt eine Gegenüberstellung der geochemischen und physikalisch-chemischen Arbeitsweise. Sie ist im Wesen die Wiederholung der Einleitung meiner eigenen, von LEUTWEIN und DOERFFEL kritisierten Arbeit [1955. S. 115—116], (Siehe die Besprechung des Punktes 5. 11).

Punkt 1 und 2 der LEUTWEIN—DOERFFELschen Arbeit führen die Definition und die meist allgemein bekannten theoretischen Bestimmungsarten der Gitterenergie bei verschiedenen Bindungsarten vor. Es wird versucht, zu zeigen, dass die Gitterenergien im allgemeinen — also auch im Falle von kovalenten und metallischen Bindungen — aus kalorimetrischen Daten zu berechnen sind.

Punkt 3 bespricht die EK-Methode von FERSMAN, mit der erwähnten beachtenswerten Zusammenstellung neuerer Radienangaben von komplexen Anionen. (Die hier nur nebenbei erwähnte Auffassung über die EK-Werte der komplexen Anionen wird bei Besprechung des Punktes 5 näher erörtert.)

Im *Punkt 4* werden andere Methoden zur Charakterisierung der Bindungsverhältnisse der Ionen besprochen, mit der richtigen Bemerkung (S. 76), dass »das Ionenpotential zum Vergleich von Ionen solange gut geeignet (ist), als man sich auf Ionen gleicher Aussenelektronenzahl beschränkt ... Der Vergleich von Ionen von verschiedenem Ionentyp wird jedoch ungenau,« ...

Es wird hier allerdings nicht bemerkt, dass diese Schwierigkeit eben durch die Einführung des Atompotentialbegriffes überwiegend schon beseitigt ist. Die Unterscheidung der Atom- und Ionenpotentiale ermöglichte, die zur kovalenten Bindung neigenden Ionen mit 18 Aussenelektronen ihrer meist kovalenten Bindung entsprechend mit Atompotentialwerten zu berechnen und dadurch von den mit Ionenpotentialen zu berechnenden Ionen von ähnlichen Wertigkeiten und Radien, aber nur mit 8 Aussenelektronen, zu unterscheiden. Dieser Umstand ist hier darum erwähnenswert, da LEUTWEIN und DOERFFEL offenbar als wichtiges Argument gegen das Verbindungspotential betrachten, dass das CARTLEDGESCHE Ionenpotential ein nicht genügend feines Kennzeichen der Ioneneigenschaften sei. Dieses Argument fällt aber infolge der Verfeinerung der Ionenpotentialen durch Atompotentialen weg. Die beiden extremen Möglichkeiten werden durch die ionaren und kovalenten Verbindungspotentiale gekennzeichnet und können auf Grund des prozentualen Anteils der Kovalenz auch verfeinert und exakter ausgedrückt werden. Dadurch kommt der auch vom Partner abhängige Grad der Heteropolarität-Kovalenz der Verbindung zum zahlenmässigen Ausdruck.

Der richtige Gesichtspunkt von DOERFFEL, dass die Gitterenergie nicht einfach als Summe einzelner, für jedes Ion charakteristischer, konstanter Grössen aufzufassen ist, da die Energieanteile der verschiedenen einzelnen Ionen vom jeweiligen Partner abhängig sind (DOERFFEL, 1956. S. 33), fand somit schon vorher durch die Unterscheidung der Ionen- und Atompotentiale bzw. der ionaren und atomaren Verbindungspotentiale einen Ausdruck.

Dasselbe bezieht sich auch auf den Vergleich der Ionenpotentiale mit den Valzenenergiekoeffizienten (*Punkt 4.4*, S. 78—79), wo LEUTWEIN und DOERFFEL über den Vorteil der Valzenenergiekoeffizienten gegenüber den Ionenpotentialen sprechen. Die Ionenpotentiale stellen für sich tatsächlich weniger empfindliche Werte als die Valzenenergiekoeffizienten dar, ihre Empfindlichkeit wird jedoch durch die Unterscheidung der Atompotentialwerte stark erhöht.

(Nebenbei sei hier auch eine Missverständlichkeit in der Abfassung der LEUTWEIN—DOERFFELSchen Arbeit erwähnt: es wird zunächst die Analogie der Ionenpotentiale und der Valzenenergiekoeffizienten auf Grund der Gleichheit der beiden Ausgangswerten z und r festgestellt; in dem folgenden Satz wird aber dargelegt, dass die Valzenenergiekoeffizienten aus thermodynamischen Werten aufgebaut sind).

Punkte 4.5, und 4.6, beschäftigen sich mit dem GRUNERSchen und mit dem HUGGINS—SUNSchen Verfahren, hauptsächlich in der von mir 1955 angegebenen Weise.

Missverständlich ist der *Punkt 4.7*, mit der Vorführung der Ionenwichten unter jenen Berechnungsarten, die die Energieverhältnisse der natürlichen chemischen Bindungen kennzeichnen, da die Ionenwichten damit nichts zu tun haben.

LEUTWEIN und DOERFFEL anerkennen im *Punkt 4.7* die Brauchbarkeit des von mir eingeführten Begriffs der Ionenwichten, sie denken aber, dass »die Genauigkeit, mit der diese Ionen- bzw. Atomwichten ermittelt werden können, recht gering ist,« da »die Ionenradien, die selbst nicht exakt bekannt

sind, in dieser Definitionsgleichung in der dritten Potenz erscheinen.« Sie bemerken also nicht, dass es sich hier nicht um absolute Werte, sondern um die mit wesentlich höheren Genauigkeit bekannten relativen Verhältnissen der Radien handelt, und daher die — eigentlich exakt überhaupt nicht definierbaren — absoluten Werte der Ionenradien hier ziemlich irrelevant sind (siehe auch die Besprechung des folgenden Punktes).

Der folgende *Punkt 5* bildet allein etwa ein Drittel der ganzen Abhandlung und beschäftigt sich mit der Potentialberechnung. Der Punkt fängt folgenderweise an (5. 11, S. 81): »SZÁDECZKY-KARDOSS gibt für seine Ionenpotentiale eine Genauigkeit von $\pm 0,01$ abs. an. Eine solche Genauigkeit dürfte wesentlich zu hoch gegriffen sein.« Tatsächlich schreibe ich aber diesbezüglich (1955, S. 120): »... Auf diese Weise« (nämlich auf Grund eines neuen Zusammenhanges zwischen Elektronegativität und Ionenpotential) »können die schwer berechenbaren und nur von 0,7 bis 4,0 variierenden Elektronegativitätswerte leicht aus dem empfindlichen, bis zu einer Genauigkeit bis von einem Hundertstel berechenbaren Ionenpotentialwerten ermittelt werden.« Die Ionenpotentialwerte werden in der Literatur tatsächlich stets bis zu einer Zahlengenauigkeit von 0,01 angegeben, entsprechend der Genauigkeitsangabe der Ionenradien. (Siehe z. B. RANKAMA und SAHAMA: *Geochemistry*, 1950. Sogar DOERFFEL gibt sie mit einer Genauigkeit von 0,01 an [1956, S. 70]). Wenn verschiedene Radienberechnungen, z. B. diejenigen von GOLDSCHMIDT, WYCKOFF, PAULING und KORDES verglichen werden, dann wird natürlich die Genauigkeit von etwa einer Grössenordnung verringert. Da aber die Radienwerte in dem geschlossenen System der Verbindungspotentialberechnung nur als relative Vergleichszahlen Bedeutung haben, ist der Vergleich verschiedener Radienwerten irrelevant, sogar irreführend. — Es werden ferner bei mir im allgemeinen keine »eigenen« Kationenpotentialwerte angegeben, vielmehr verwende ich diejenige von RANKAMA und SAHAMA. — Es wird bei mir auch nirgends über »absolute Genauigkeit« der Ionenpotentiale geschrieben: die diesbezügliche Angabe von LEUTWEIN und DOERFFEL (»SZÁDECZKY-KARDOSS gibt für *seine* Ionenpotentiale eine Genauigkeit von $\pm 0,01$ abs. an«) hat also keinen Grund.

Es wird im Gegenteil bei mir klar ausgesprochen, dass die Zahlenangabe in diesem Anfangsstadium der Entwicklung der Potential-Idee nur als Beispiele für die Rechnungen dienen und keinen Anspruch an Genauigkeit haben.

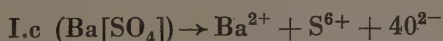
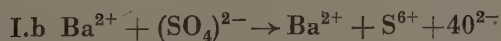
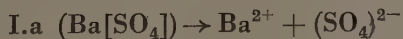
Der Ausgangspunkt meiner Arbeit ist eben die Klarstellung der augenblicklichen Unmöglichkeit, eine exakte Berechnung geochemischer Prozessen selbst durch Begriffe der physikalischen Chemie durchzuführen. Diesbezüglich schrieb ich (1955, S. 115—116): »Die Geochemie darf eine Lösung ihrer Grundprobleme nicht einfach von den physikalisch-chemischen bzw. atomphysikalischen Wissenschaften erwarten, da sie sich in ihrem Arbeitskreis grundlegend von jenen unterscheidet. Die physikalischen Wissenschaften trachten nämlich die bei den chemischen Erscheinungen wirkenden Kräfte vollständig, mit grösster Genauigkeit zu erfassen, weshalb sie sich in der Regel mit der Ableitung der Eigenschaften der Elemente und der einfachsten Verbindungen (Alkalihalogenide) begnügen müssen. Dagegen bilden die mineralischen Phasen der Erdkruste überwiegend Feldspate und andere Silikate — die eine

viel verwickeltere Zusammensetzung aufweisen — den Hauptgegenstand der Geochemie. Von einer vollständig genauen theoretischen Ableitung ihrer Eigenschaften kann einstweilen keine Rede sein.« »...Dementsprechend muss die Geochemie oft von allgemeineren und annähernden Behauptungen ausgehen.«

Das Übersiehen meiner Auffassung bezüglich des geringen Genauigkeitsanspruchs geochemischer Ableitungen ist hier desto auffallender, da die Kapiteln »Einleitung« und »Schlussbemerkungen« der Arbeit von LEUTWEIN und DOERFFEL diese Auffassung sehr treu — wenn auch ohne Angabe der Quelle — wiederholen.

Der folgende *Punkt 5.12* führt den Titel: »Ionenpotentiale und Energiekoeffizienten« und stellt eigentlich einen Verteidigungsversuch der DOERFFELschen Methode als Gitterenergieberechnung dar. Ich wies nämlich (1955, S. 120) bezüglich der EK-Berechnung — deren Variant die DOERFFELSche bildet — nach, dass sie in jenen Fällen, wo spezielle Werte für fertige komplexe Anionen angewendet werden, keine wirklichen Gitterenergien ergeben und dass die Anwendung der Gitterenergien bezüglich der Kristallisationsfolge »besonders im Falle von Verbindungen mit komplexen Ionen zu unmöglichen Ergebnissen führte.« Es musste daher »der Ausweg in der Aufstellung von besonderen „Gitterenergiwerten“ gesucht werden, wobei die komplexen Ionen als Einheit betrachtet werden.« FERSMAN jedoch nannte diese Werte selbst richtig nicht Gitterenergie, sondern »energy of the formation of binary compounds from complex ions«, (FERSMAN, 1935, S. 276). Sie wurden erst von LAEMMLEIN als Gitterenergie bezeichnet.

LEUTWEIN und DOERFFEL wollen meine Behauptungen folgenderweise entkräften (S. 83) »Wie weiter oben (2.5) gezeigt wurde, bestimmt in heterodesmischen und anisodesmischen Verbindungen die schwächste der vorhandenen Bindungen das physikalische Verhalten des Stoffes. Es ist daher vollkommen gerechtfertigt und keinesfalls eine „Notlösung“, wenn FERSMAN die Gitterenergie zwischen Kation und komplexen Anion angibt. (Übrigens gibt auch SZÁDECZKY trotz der „Notlösung“ Potentialwerte für solche Komplexe an)«. An der zitierten Stelle (2.5, S. 68–70) beschreiben LEUTWEIN und DOERFFEL zunächst richtig, dass bei den heterodermischen Verbindungen die Berechnung der Gitterenergie in zwei Stufen erfolgen kann, etwa nach folgendem Schema:



Diese richtige Behauptung wird aber dann unrichtig umgedeutet. Statt der Berechnung der Gitterenergie I.c wird nämlich einfach die erste Stufe (I.a) berechnet und später ebenfalls als Gitterenergie gedeutet, stets nur mit folgender Begründung: »Da für das physikalische Verhalten jeder Verbindung die schwächsten Bindungen bestimmend sind, ist die Berechnung der ersten Stufen der Gitterenergie für geochemische Zwecke ganz besonders wichtig.«

(S. 70). LEUTWEIN und DOERFFEL bemerken also nicht, dass solche Berechnungen der ersten Stufen zwar für das physikalische Verhalten der Kristalle bezeichnende Werte liefern, aber nicht die vorher definierte Gitterenergien (I.c) darstellen. Solche Bildungsenergien ebenfalls Gitterenergie zu nennen, bildet eine willkürliche Umdeutung des Begriffes der Gitterenergie und führt nötigerweise zu Verwirrungen. Die Bewahrung der FERSMANSchen begrifflichen Klarheit ist jedoch desto nötiger, da die Erweiterung der für die einfachsten Ionenverbindungen erdachte ursprüngliche Definition der Gitterenergie auf Verbindungen mit komplexen Ionen zu gewisser Zweideutigkeit führen kann. Es mag nämlich eventuell diskutierbar erscheinen, welches Kriterium dieser Definition angewendet werden soll, dasjenige, nach welchem die Gitterenergie die Gesamtenergie aus gasförmigen einzelnen (einfachen) Ionen darstellt, oder welches sie als die Energie einer binären Ionenverbindung charakterisiert. Im ersten Fall bedeutet die Gitterenergie einer Verbindung des Typ BaSO_4 offenbar die Bindungsenergie aus gasförmigen Ba^{2+} , S^{6+} und O^{2-} Ionen, im zweiten die aus Ba^{2+} und $(\text{SO}_4)^{2-}$ -Ionen. Zuerst nennen selbst LEUTWEIN und DOERFFEL — dem FERSMANSchen Gebrauch entsprechend — den ersten Wert Gitterenergie, später jedoch den zweiten. Alle beide können aber offenbar nicht als Gitterenergie bezeichnet werden, da eine und dieselbe Substanz nicht zweifache Gesamtenergie haben kann.

Zu dem folgenden Satz von LEUTWEIN und DOERFFEL: »es ist vollkommen gerechtfertigt . . . wenn FERSMAN die Gitterenergie zwischen Kation und komplexen Anion angibt«, sei nun ausdrücklich betont, dass FERSMAN solche »Gitterenergie« überhaupt nicht angegeben hat. Er wusste sehr wohl, dass die auf Grund der Wertigkeit und Radien der komplexen Anionen berechnete »Bindungsenergien von binären Verbindungen mit Komplexanionen« (U_k) keine Gitterenergien im Sinn der einfachen Verbindungen sind. Er hatte daher die beiden Begriffe eindeutig abgetrennt, wie aus seiner folgenden — im Gegensatz zur wirklichen Gitterenergie U gefassten Definition ganz klar ersichtlich ist. »Complex ions, both cations and anions, can be calculated according to the formula (1) and (2)* and they make possible to calculate the geochemically very important energy value, U_k , the energy of the formation of binary compounds from complex ions, if we know the radius of the complex ion« (1935. S. 267).

Dass die Anwendung der Gitterenergie zur Behandlung der Kristallisationsfolge tatsächlich eine »Notlösung« war, wusste FERSMAN selbst auch sehr wohl, wie seine folgenden Bemerkungen zeigen: »Analysing the sequence of

* Formula (1) ist: $EK = \frac{w^2}{2R} \cdot 0,75 (R + 0,20)$

Formula (2) ist: $EK = \frac{w^2}{2R}$

crystallizations from the standpoint of the laws of energetics, we reach the quite inevitable conclusion, that this sequence is dependent on the value of free energy (entropy) of the system. We cannot as yet measure this magnitude, nor can we measure the heat effect of the natural process itself; but with a certain degree of accuracy we can make use of the network energy for purpose of deduction, taking as our basis BORN's cycle with his simplification for solutions having free ions.« (FERSMAN, 1935, S. 268)

Die unmittelbar folgende Bemerkung von LEUTWEIN und DOERFFEL — »Übrigens gibt auch SZÁDECZKY trotz der „Notlösung“ Potentialwerte für solche Komplexe an« — zeigt nun mit voller Klarheit, dass die beiden Autoren das Wesen der Verbindungspotentialberechnung vollständig missverstanden hatten und der Meinung sind, dass die Potentialberechnung vielleicht ein Ersatz der Gitterenergieberechnung wäre. Sie sehen nicht, dass das Verbindungspotential etwas ganz anderes darstellt, als die Gitterenergie nicht nur in seinem tatsächlich BORNschen, sondern auch in dem von LEUTWEIN und DOERFFEL missgedeuteten Sinn.

Wir möchten daher über das Wesen der Verbindungspotentialberechnung hier etwas ausführlicher sprechen. Die Berechnung der Gitterenergien ist im allgemeinen aus rein atomischen Daten, — wie dies die ursprüngliche BORNsche Gleichung für die einfachsten heteropolaren Verbindungen angibt — nicht möglich. Auch für die einfachsten heteropolaren Verbindungen benötigt sie ausser der Ladungszahl und Ionenradien spezielle Daten, wie MADELUNGsche Konstante, Abstossungsexponent. Meist kann sie nur mit Berücksichtigung komplizierter kristallchemischer bzw. atomphysikalischer Nebenfaktoren ermittelt werden. Viel leichter kann sie jedoch im allgemeinen unter Anwendung kalorimetrischer Daten berechnet werden. Somit erwies sich der Begriff der Gitterenergie auch als eine wichtige Brücke zwischen Thermochemie und Geochemie. Es zeigt sich aber desto intensiver die Notwendigkeit einen Ausdruck der kristallchemischen Hauptbindungskräfte zu finden, welcher eindeutig die richtenden kristallchemischen Hauptfaktoren der Kristallisation unter den verschiedenen verwickelten natürlichen Verhältnissen zahlenmässig angeben und somit eine ständige Brücke zwischen Kristallchemie und Geochemie bilden soll. Dieser Ausdruck musste offenbar von dem Begriff Gitterenergie unabhängig gestaltet werden, da letztere einen, in der Natur nicht vorhandenen, meist sogar praktisch unmöglichen, gewissermassen fiktiven Prozess kennzeichnet, namentlich die unmittelbare Bildung fester Verbindungen aus gasförmigen, in der Unendlichkeit befindlichen elementaren ionaren Bausteinen.

Eine Art vereinfachter Gitterenergieberechnung kann zu diesem Zweck aber hauptsächlich darum nicht entsprechen, weil die Gitterenergie keine Masszahl der freien Energie bzw. der freien Enthalpie ist und dementsprechend nicht die Richtung der (geo)chemischen Prozesse im allgemeinen angibt. In ge-

wissen Fällen eng beschränkten Bereiches für rohe Schätzungen kann die Gitterenergie statt der freien Energien angewendet werden, diese Notlösung zum verallgemeinerten Gebrauch anzuwenden ist aber sowohl prinzipiell, als auch praktisch unanwendbar und führt zu grössenordnungsmässig falschen Ergebnissen, wie am Beispiel des FeWO_4 gezeigt wird. Darauf kehren wir auch bei der Besprechung des Punktes 5.22 und 6.1 zurück.

Man sollte daher freie Energienwerte zur Lösung solcher geochemischer Fragen gebrauchen. Die Berechnung der freien Energie bzw. freier Enthalpie für Naturprozesse stellt jedoch noch grössere Schwierigkeiten dar, als die der Gitterenergie. Es musste daher ein grundlegend anderes Verfahren gewählt werden. Da die kristallchemische Deutung geochemischer Prozesse — insbesondere die Kristallisationsfolge — nicht unmittelbare Angabe über Energiebedarf idealisierter z. B. durch die Gitterenergie dargestellter Prozesse fordert, sondern sich mit der Feststellung der Hauptbindungskräfte begnügen kann, wurde zum CARTLEDGESchen Kationenpotential als einfachstem Ausgangspunkt zurückgegriffen. Allein genügte das Kationenpotential allerdings nicht, sondern es musste mit der Einführung des Anionenpotentialbegriffs vervollständigt werden. Aus den so verallgemeinerten Werten konnte nun der gesuchte einfache Ausdruck aufgebaut werden. Wir nannten den so entwickelten Ausdruck »Verbindungspotential« und erhielten damit einen Zahlenwert, welcher gewissermassen auch zum Ersatz der unbekannten Verhältnisse der freien Energiewerte (nicht aber der Gitterenergien!) bei dem Kristallisationsprozess diente, ohne die hypothetische und gemischt atomistisch-kalorimetrische Elemente der EK-Berechnung zu enthalten. Während die Darstellung von Naturprozessen mit Gitterenergien oder mit EK-Werten meist nur approximativ erfolgen kann, stellen die Verbindungspotentiale ein hypothesenfreies, in sich geschlossenes System der jeweiligen Hauptbindungsfaktoren der Kristallisation dar. Das Verbindungspotential gibt somit das Potential der Hauptbindungskräfte und nicht Energiewerte an.

LEUTWEIN und DOERFFEL hatten diese Lösung des Problems offenbar nicht verstanden und suchten einen Ersatz für den Gitterenergiebegriff in dem Verbindungspotential.

In dem folgenden Punkt 5.13 suchen die beiden Autoren eine Erklärung zur Tatsache, dass das Atompotential im absoluten Nullpunkt selbst etwa gleich Null wird. Nach unseren Ausführungen bezüglich des Annäherungscharakters der geochemischen Ableitungen ist ihr Ergebnis: »wahrscheinlich ist die gefundene lineare Beziehung nur eine in einem bestimmten Bereich gültige Näherungslösung« — vollständig selbstverständlich und enthält nichts Neues. Der Näherungscharakter eines solchen Nullwertes benötigt ebenso keine besondere Erklärung, wie z. B. der Nullwert des Produktes pv im Gesetz der idealen Gase, welches allgemein bekanntlich rein formal ist. Hier hat das Gesetz keinen Sinn mehr.

Auch bezüglich der ungenügenden Vergleichbarkeit der MOHSSchen Härtestufen mit den Verbindungspotentialen (*Punkt 5.14*) ist das von mir Festgestellte wiederholt, jedoch wieder nicht als Bestätigung, sondern etwa als eine negative Kritik meiner Feststellungen vorgetragen. Ich schrieb (1955, S. 134): »Da die einzelnen Stufen der MOHSSchen Härteskala willkürlich sind und nicht gleichmässige Abstände darstellen, erweist sich dieser Zusammenhang auch nicht als linear.« Wenn danach LEUTWEIN und DOERFFEL dieselben Behauptungen in folgender Art wiederholen (1956, S. 84–85): »Die Benutzung der Härte eines Stoffes im allgemeinen und die Heranziehung der MOHSSchen Härte im besonderen als exakter Parameter dürfte wohl wenig günstig sein . . . Es ist daher nicht gerechtfertigt, bei den entsprechenden Diagrammen die Achse mit der MOHSSchen Härte gleichförmig zu teilen. Der Versuch, annähernd geradlinige Abhängigkeit der Härte nach MOHS vom Verbindungspotential abzuleiten, hat ebenso wenig physikalische Aussage« . . . usw. — so erscheint diese Wiederholung nur dazu geeignet, die Feststellungen der kritisierten Arbeit als nichtexistierend vorzutäuschen, sogar dieselben in einem gerade entgegengesetzten Sinn zu verdrehen.

Im *Punkt 5.15* über »Ionenpotentiale und Sedimentgesteine« können LEUTWEIN und DOERFFEL die Lage einiger Anione in dem Anionenpotentialdiagramm der Sedimentgesteine nicht erklären — so z. B. die des WO_4 bei den Evaporiten, AsO_4 bei den Karbonaten — und denken daher, dass »dieses Diagramm nicht als ein Mittel zum Beschreiben der Geochemie der Sedimentgesteine anzusehen ist«, ferner dass es »vermeintliche Entsprechungen zu den Kationen und Anionen« darstelle. LEUTWEIN und DOERFFEL meinen also offenbar, dass sämtliche Ionen an der durch das Diagramm angegebenen Stelle unbedingt ausfallen müssten. Bekanntlich ebensolche Unstimmigkeiten des Nichtausfallens sind auch in dem ursprünglichen Kationendiagramm der Sedimentgesteine von GOLDSCHMIDT vorhanden, (was allerdings von LEUTWEIN und DOERFFEL nicht bemangelt wird). Eben diese scheinbaren Unstimmigkeiten des nicht Ausfallens werden durch die Betrachtung des Gegenpartners, d. h. durch die Einführung des Verbindungspotentialbegriffes klargelegt, was nun zeigt, dass das Ausfallen eines Ions nicht nur von seinem eigenen Potential, sondern auch von dem des entgegengesetzt geladenen Partners abhängt. Erst durch diese Vervollständigung des Potentialdiagramms wird die Verteilung der Elemente nach Potentialwerten in den Sedimentgesteinen in einer allgemeinen Weise gelöst. All dies wurde aber von LEUTWEIN und DOERFFEL offenbar nicht erkannt.

Im *Punkt 5.2* wird zunächst bemangelt, dass angeblich dem Verbindungspotential ebenso keine physikalische Realität zukommt, wie den CARTLEDGESchen Ionenpotentialen. Bekanntlich wurde die Frage der physikalischen Realität der Ionenpotentiale nach CARTLEDGE zuerst von GOLDSCHMIDT aufgeworfen, der trotz seiner diesbezüglichen Bedenken, grundlegende Zusam-

menhänge der Geochemie der Sedimentbildung von diesen Potentialen ableitete. Wenn also der Potentialbegriff sich als brauchbar erwies und diese Brauchbarkeit durch Einführung der Anion- und Verbindungspotentials erweitert werden konnte, so ist ihre weitere Anwendung in der Geochemie begründet. Dagegen scheint mir eine Stellungnahme bezüglich der rein theoretisch-physikalischen Frage der physikalischen »Realität« des Potentialbegriffes seitens des Geochemikers nicht besonders ausschlaggebend. Diese Frage wird — mit Berücksichtigung einiger weiteren kritisierbaren Annahmen von LEUTWEIN und DOERFFEL — von B. KLIBURSZKY in einer besonderen Arbeit [9] besprochen. Meinerseits möchte ich nur bemerken, dass wenn den Ionenpotentialen keine physikalische Realität zukommt, wie LEUTWEIN und DOERFFEL meinen, so bezieht sich dasselbe auch auf das ganze DOERFFELSche »System der Ionenenergien«, weil dieses selbst auf dem Ionenpotentialbegriff aufgebaut ist: in seiner Rechnungsart werden nämlich »die Energieanteile der Anionen . . . von Ladung und Radius (=Ionenpotential) des Kations abhängig angesetzt«. (DOERFFEL, 1956, S. 33)

Wir stimmen und stimmten vollständig mit LEUTWEIN und DOERFFEL in der Ansicht überein, dass das Verbindungspotential nicht als exakte Masszahl der freien Energie angesehen werden kann. (*Punkt 5.21*) Wir selbst schrieben, dass die Verbindungspotentiale »zum Ersetzen« der nicht bekannten freien Energiewerten (allerdings nicht aber zum Ersatz der gesamten inneren Energie!) gebraucht werden können. Sie geben nämlich die Richtung der (geo-)chemischen Prozesse an, zu deren exakter Bestimmung die Kenntnis der freien Energien (bzw. freien Enthalpien) nötig wäre.

Wenn aber LEUTWEIN und DOERFFEL sich die Mühe nahmen, ein grösseres Zahlenmaterial zum Vergleiche der beiden Werten vorzuführen, so hätten sie auch bemerken sollen, dass eine Parallelität zwischen den von ihnen verglichenen Werten theoretisch überhaupt nicht vorhanden sein kann, da die Verbindungspotentiale sich auf die Verhältnisse des sich bildenden Kristallgitters, die thermodynamischen Werte, wie Enthalpie, freie Energie aber sich auf die sog. »standarden« Zustände der Stoffe beziehen, d. h. auf jene Zustände, in welchen die fraglichen Stoffe sich bei 1 atm. Druck und 25° C Temperatur befinden. (Gitterenergien, Ionisierungs- und Dissoziationsenergie sind sogar auf den abs. Nullpunkt bezogen.) Wenn LEUTWEIN und DOERFFEL daher einen Vergleich zwischen Verbindungspotentialen und freien Energien durchführen wollten, so müssten sie auch die freien Energien auf die Temperatur und Druckverhältnisse der jeweiligen Kristallisation umrechnen.

Nun folgt *Punkt 5.22* bei LEUTWEIN und DOERFFEL ein Vergleich des Verbindungspotentials mit der FERSMANSchen Gitterenergie mit einer mathematischen Ableitung, wobei sie zu folgendem Ergebnis gelangen (S. 88): »Gitterenergie und Verbindungspotential stehen zueinander im Verhältnis von Stammfunktion und erster Ableitung nach z . Mit Ausnahme eines Propor-

tionalitätsfaktors unterscheiden sich die beiden Grössen nur noch um den Faktor z ($u \sim z^2/r$, $\psi = 2/r$). Dieser Unterschied ist belanglos so lange es sich nur um den „Gang“ der betreffenden Grösse handelt.«

Diese mathematische Ableitung von LEUTWEIN und DOERFFEL ist dreifach unrichtig: definitionsmäßig, mathematisch und physikalisch.

Definitionsmäßig ist sie unrichtig, da die beiden erwähnten Ausgangswerte z und r der Ableitung in der zitierten Formel von FERSMAN etwas anderes bedeuten als in der Formel des Verbindungspotentials. In der Formel der Gitterenergie (U) bei FERSMAN bedeuten nämlich z und r Wertigkeiten und Radien der stets und prinzipiell einfachen Ionen. In der Formel des Verbindungspotentials (ψ) dagegen stellen z und r Wertigkeiten und Radien der vollständigen Baueinheit der kristallisierenden Phase dar, unabhängig davon, ob diese einfache oder komplexe Ionen sind. Wenn man in den FERSMANschen Berechnungen Daten von komplexen Ionen braucht, so erhält man nicht die Gitterenergiewerte (U), sondern die »Bindungsenergien von binären Verbindungen mit komplexen Ionen« (U_k), wie dies bei der Besprechung des Punktes 5.12 dargelegt wurde.

Da in den meisten Fällen natürlicher Systeme — u. a. in sämtlichen Silikaten — z und r Radien und Wertigkeiten von komplexen Ionen bedeuten, so stellt diese Begriffsverwechslung von LEUTWEIN und DOERFFEL nicht nur prinzipiell, sondern auch zahlenmässig schwerwiegende, grössenordnungsmässige Abweichungen erzeugende Fehler dar, wie dies auf dem Beispiel des FeWO_4 ersichtlich ist, dessen sog. Gitterenergie Kation Anion 689 kcal/Mol, seine wirkliche Gitterenergie aber 6400 kcal/Mol ist, nach Berechnung von DOERFFEL (1956).

Mathematisch ist die Ableitung von LEUTWEIN und DOERFFEL darum unrichtig, weil man nur nach stetigen Funktionen differenzieren kann. In der Gleichung der Gitterenergie kann man daher nur nach r differenzieren und nicht nach z , da z keine stetige Funktion ist, sondern ganzzahlige Wertigkeiten bedeutet.

Physikalisch ist ihre Lösung darum unrichtig, weil man durch das richtige — also nach dem veränderlichen r durchgeführten — Differenzieren der Gitterenergie die COULOMBSche Anziehungskraft $\left(-\frac{z^2}{2r^2}\right)$ erhält, was ein physikalisch allgemein bekannter Zusammenhang ist. Das Potential stellt dagegen einen definitionsmäßigen Begriff dar, deren Differentialquotient nach r die Feldstärke ergibt.

LEUTWEIN und DOERFFEL betrachten die unabhängigen Veränderlichen, wonach sie ihre Differenzierung unrichtig durchführten, als »Faktor«, und behaupten dass die Funktion und sein Derivat sich nur in einem Faktor unterscheiden. Dies ist aber offenbar sowohl mathematisch wie auch physikalisch unmöglich.

Die Unrichtigkeit dieser Ableitung macht nun auch die weitgehenden Folgerungen von LEUTWEIN und DOERFFEL im *Punkt 5.22* und weiter in der ganzen Arbeit irrtümlich. Grundlegend unrichtig ist daher die Behauptung: »Gitterenergie und Verbindungspotentiale stehen also zueinander im Verhältnis der Stammfunktion und erster Ableitung nach z «, ferner »... das Verbindungspotential ist also eine aus der Gitterenergie abgeleitete Grösse« und »... Die Kristallisationsfolge — wie später ausführlich gezeigt werden wird — hängt mit der Gitterenergie des Stoffes zusammen« usw. (Die Unrichtigkeit letzterer Behauptung wird weiter unten besprochen.)

Wenn hier LEUTWEIN und DOERFFEL behaupten, dass im Falle der kovalenten Bindung man durchaus mit der Gitterenergie rechnen kann, so sind sie auch mit ihrer eigenen, auf einer anderen Stelle (S. 60) festgestellten Behauptung im Widerspruch, wonach »eine Beantwortung dieser Frage ist exakt nur möglich, wenn die freie Energie der Reaktion vermittelt werden kann. Dazu ist jedoch der Geochemiker bei seinem vielfältigen und komplexen System fast nie in der Lage.«

Im *Punkt 5.23* finden LEUTWEIN und DOERFFEL die Bezeichnung »Doppelpotential und ihre Definition« (p. 86) »nicht sehr glücklich.« »Man müsste ein besonderes Potential angeben, wenn diese Verbindungen aufgebaut werden und einen anderen Potentialwert, wenn sie abgebaut werden. Das widerspricht jedoch ganz offenkundig der ersten Hauptsatz der Thermodynamik, wonach die Summe aller Energien in einem abgeschlossenen System unabhängig vom Wege ist.«

Diese Bemerkungen von LEUTWEIN und DOERFFEL zeigen, dass sie abgeschlossene Kreisprozesse dort annehmen, wo keine vorhanden sind. Doppelpotentiale bezeichnen solche Mineralien, deren Ausgangsstadium beim Kristallisieren nicht dasselbe ist, welches beim vollständigen Abbau des Gitters erreicht wird. Ich wies schon in meiner Arbeit (1955, S. 138—141) darauf hin, dass die Stellung gewisser Mineralien in der Kristallisationsfolge mit den durch ihre Schmelzpunkte und Härte dargestellten Potentialverhältnissen nicht im Einklang ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Mineralien nicht unmittelbar aus den elementaren Bausteinen kristallisieren. Quarz kristallisiert z. B. in den Magmatiten aus SiO_4 -Tetraedern, und nicht aus Si und O Ionen. Der Ausgangspunkt bei deren Kristallisation ist also offenbar ein anderer als der seines vollständigen Abbaus.

Dass dieser Umstand von LEUTWEIN und DOERFFEL nicht verstanden wurde, ist desto auffallender, weil selbst DOERFFEL anderswo (1955, S. 27—28) eine Stelle von KAPUSTINSKY zitiert und kommentiert, wo letzterer die Energie des Systems im Ausgangszustand H_1 von der des Endzustandes H_2 ebenfalls unterschied, da die Ionen im Kristallgitter aufeinander einwirken.

Es wurde in meiner Arbeit auch darauf hingewiesen, dass bei Verbindungen, die mit Doppelpotentialen zu kennzeichnen sind, auch gewisse Grenz-

lage zwischen ionaren und kovalenten Bindungsart vorhanden ist, welche bei der Kristallisation überschritten wird. Bereits in meiner ersten vorläufigen Mitteilung 1954 über das Verbindungspotential wurde die Frage aufgeworfen, »ob man in solchen Fällen überhaupt von komplexen Anionen sprechen kann, wo die Elektrovalenz — d. h. der Quotient der Kationenladung und die Zahl der umgebenden Anionen — grösser als 1 ist und somit die Bindung der Sauerstoffanionen zu den äusseren Kationen annehmbar stärker ist als ihre Bindung zum inneren Kation des komplexen Anions« Komplexe Anionen der kristallisierenden flüssigen Phasen werden beim Übertritt in feste Verbindungen oft deformiert, polarisiert. Bei der Einverleibung des komplexen Anions in die feste Verbindung kann also der die flüssige Phase bezeichnende Komplexionscharakter einiger sogenannten komplexen Anionen eventuell sogar vollständig verloren gehen. Die Verbindungspotentialrechnung bezieht sich auf den natürlichen Aufbauprozess der Kristallgitter. Sie berücksichtigt daher die meist flüssige (geschmolzene oder gelöste) Ausgangsphase mit ihren häufigen komplexen Anionen bei der Kristallisierung. Die (einfache) Verbindungspotentialwerte beziehen sich auf diese Verhältnisse, sind aber meistens etwa auch für die Abbauprozesse gültig. Im Falle stärkerer Deformation eines ursprünglichen komplexen Anions im Kristallgitter, können jedoch durch spezielle — aber aus denselben Prinzipien abgeleitete — Zahlenwerte auch die Abbauverhältnisse gekennzeichnet werden. Man erhält daher in solchen Fällen einen anderen Potentialwert für den Abbauprozess, als für den Aufbau. Dies wurde insbesondere am Beispiel des Quarzes gezeigt (SZÁDECZKY, 1955, S. 139). Diese Veränderung der Bindungsverhältnisse bei der Kristallisation wird durch das Doppelpotential ausgedrückt, was allerdings von LEUTWEIN und DOERFFEL nicht verstanden wurde. Wenn also über ein Übersehen des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik gesprochen werden darf, so wurde das seitens LEUTWEIN und DOERFFEL begangen und sogar wenigstens zweimal: einmal wenn sie geschlossene Systeme annehmen, wo solche nicht vorhanden sind, ein anderes Mal, wenn sie bei Berechnung der Gitterenergie die vollständigen und die Teilprozesse verwechseln.

Im Punkt 5.24 (Das Verbindungspotential von »Bertholliden«) zitieren LEUTWEIN und DOERFFEL die in meiner vorläufigen Mitteilung unter den ersten rohen Näherungsrechnungsbeispielen vorgeführte Verbindungspotentialrechnung des Pyrits, ohne jedoch zu erwähnen, dass dieselbe in der zweiten Arbeit näher besprochen und genau in derselben Art verbessert wurde, wie sie es als richtig »entdecken.« Ich schrieb 1955 (S. 140) wörtlich:

»Tatsächlich sind in der Pyritstruktur zweierlei sehr verschiedene Bindungsarten vorhanden: eine zwischen den Fe- und S-Atomen, die andere zwischen den beiden S-Atomen. Als kovalentes Verbindungspotential der Fe—S-Bindungen ergibt sich ein Wert von 1,76—1,78 (Übrigens würde man etwa denselben Potentialwert von 1,8 erhalten, wenn man ihn auf Grund Atompotentiale eines Fe- und zweier S-Atome berechnete.) Die Bindung der beiden S-Atome aneinander entspricht dem Potentialwert von 0,96, da die beiden S-Atome nur durch ein einziges Elektronenpaar aneinander gebunden sind. Bei Bestimmung der Härteangaben

werden molekelartigen S—S-Bindungen offenbar noch nicht zerrissen. Der Energiebedarf bei der Härteprüfung wird also einfach durch den Potentialwert 1,76—1,78 der Fe—S-Bindung bestimmt. Tatsächlich entspricht der Potentialwert 1,76—1,78 etwa dem Wert von 6—6,5 der MOHS-Härte des Pyrits auf Grund der Abb. 14. Dagegen wirkt die Erhitzung gleichmässig auf beide Bindungsarten: bei der Bestimmung des Schmelzpunktes ist also der Potentialmittelwert 1,36 der beiden in gleicher Menge vorhandenen Bindungen entscheidend. Die Lockerung der S—S-Molekülen bei dem Energieniveau 0,96 vermindert jedoch auch diesen Wert. Er entspricht somit auf Grund des in den Abb. 11 und 13 dargestellten Zusammenhanges genau dem Schmelzpunkt von 685° C des Pyrits.

Dieselbe Auffassung der kovalenten Bindung zwischen der Fe- und der beiden S-Atomen (mit dem Potentialwert 1,76—1,78) wird dann auch von LEUTWEIN und DOERFFEL als richtig gehalten (1956, S. 89): »Nach Kristallstrukturbestimmungen baut sich das Gitter des Pyrits aus Fe und S₂ Teilchen auf. Diese Teilchen kann man — etwa zur bequemeren Berechnung der zwischen ihnen wirkenden Bindungskräfte — als Fe²⁺ Kation und als S₂²⁻ Anion ansehen.«

In dieser Beziehung wenden also LEUTWEIN und DOERFFEL die schon von mir vorher festgestellten Ansichten an. Den Doppelcharakter des Pyritpotentials erkennt jedoch LEUTWEIN und DOERFFEL schon nicht. In meiner Arbeit von 1955 (S. 157) sind in der Tabelle beide Werte mit der Bemerkung angegeben, (S. 140) dass »bei der Bildung dieses Minerals kommen sämtliche zwischen den Extremwerten 1,8 und 0,96 liegenden Potentiale zur Geltung«.

Ebenso sind auch bei den anderen verwandten Mineralien solche Extremwerte mitgeteilt, um so mehr da die Berechnung ihrer Verbindungspotentialen zur Zeit nur annähernd erfolgen kann.

Punkt 5.25 wiederholt bezüglich des Verbindungspotentials der Silikaten ebenfalls ein von mir ausgesprochenes Bedenken über meine eigene diesbezügliche vorläufige Lösung, ohne eine bessere geben zu können. Ich schrieb (1954, S. 289—290): »Man steht jedoch grösseren theoretischen Schwierigkeiten gegenüber, wenn sich gewisse komplexe Anionen, insbesondere die SiO₄- und AlO₄-Tetraeder mit ihren gemeinsamen Ecken zu grösseren Gruppen aneinanderreihen bzw. sich in ein, zwei oder drei Richtungen unendlich verknüpfen«. . . »Die Zahlenwerte dieser Anionenpotentiale sind aber vorläufig noch nicht bekannt. In einer ersten Näherung lässt sich auch hier mit dem komplexen Anionenpotential der SiO₄- und AlO₄-Tetraeder rechnen, u. zw. so, dass man diesen Werten eine allmählich grösser werdende Rolle verleiht, wodurch der kleinere, zahlenmässig jedoch unbekannte Wert der unendlichen SiO₄-Tetraedergruppen entsprechend approximiert wird.« Zur Besorgnis von LEUTWEIN und DOERFFEL (1956, S. 90): »Die angegebenen Näherungswerte liefern zwar ganz passende Ergebnisse, sie sind aber nicht recht befriedigend. . .« möchten wir bemerken, dass die exaktere Lösung dieser Frage seitdem schon gefunden wurde (siehe die Arbeit von GRASSELLY [8] in derselben Heft).

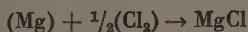
Im folgenden Punkt 6.1 »Grundsätzliche Erwägungen zur Anwendung der Gitterenergie« werden die prinzipiell irrtümlichen Ansichten von LEUT-

WEIN und DOERFFEL über das Verhältnis des Verbindungspotentials und der Gitterenergie, sowie über die vermeinte Abgeschlossenheit natürlicher kristallisierender Systeme nochmals eindeutig zusammengefasst. Mit einem wiederholten Hinweis auf das Übersehen des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, wird dann folgender, thermodynamisch auffallend unhaltbarer Schluss gezogen: »Wie eben gezeigt, besitzen also Stoffe mit stark negativer Gitterenergie hohe Schmelzpunkte und geringe Löslichkeiten. Sie werden also in einem Gemisch aus verschiedenen Substanzen zuerst ausfallen. Die Gitterenergie ist somit von diesem Blickpunkte aus geeignet zur Behandlung der Kristallisationsfolge im allgemeinen und der magmatischen Reihe im besonderen.« Damit beweisen nun LEUTWEIN und DOERFFEL, dass sie der Meinung sind, die Kristallisationsfolge wäre einfach durch die Schmelzpunkte der Mineralien bedingt, ferner, dass sie die freie Energie, bzw. freie Enthalpie, mit der Gitterenergie auch hier verwechseln.

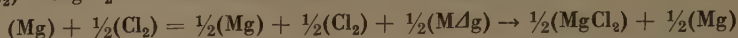
Die Irrtümlichkeit der Auffassung, dass die Kristallisationsfolge bei den magmatischen Gesteinsbildungen einfach durch die Schmelzpunkte der Mineralien bedingt wäre, kann man seit langem als allgemein bekannt annehmen, darüber möchten wir daher auch hier nicht näher sprechen.

Die Ansicht von LEUTWEIN und DOERFFEL, dass die Kristallisationsfolge auf Grund der Gitterenergien im allgemeinen zu »behandeln« und somit die freie Energie mit der Gitterenergie zu ersetzen wäre, ist offenbar auf eine irrtümliche Verallgemeinerung einer für spezielle Fälle erdachten älteren Näherungsrechnung zurückzuführen. In den ersten Jahren der Entwicklung der Gitterenergieberechnungen hatten nämlich H. G. GRIMM und K. F. HERZFELD eine geistvolle Näherungsrechnung zur Beurteilung der Richtung gewisser chemischer Reaktionen für spezielle Fälle durch die Gesamtenergie, bzw. durch die Bildungswärme statt der freien Energie angewendet. H. G. GRIMM und K. F. HERZFELD schrieben diesbezüglich wörtlich [10, S. 143—144]:

»Um zu beurteilen, ob ein gedachter chemischer Vorgang imstande ist einem Metallatom Elektronen zu entreissen, müssen wir ein quantitatives Mass für die 'chemischen Kräfte' haben. Die in Wirklichkeit bestimmende Grösse ist die Änderung der *freien Energie*; nimmt die freie Energie ab, so verläuft der Vorgang freiwillig. Da es sich im folgenden nur um Näherungsrechnungen handeln kann, so genügt es, wenn wir zur Vereinfachung der Überlegungen die Änderung der Gesamtenergie, also die *Bildungswärme*, betrachten. Denn nach dem NERNST'schen Theorem nimmt bei der Bildung eines festen Körpers (z. B. MgCl_2) aus einem anderen (z. B. Mg) und einem Mol Gas (Cl_2) von Atmosphärendruck bei Zimmertemperatur die freie Energie nur um etwa 10 kcal pro Mol Gas weniger ab als die Gesamtenergie. Wenn wir also bei den folgenden Rechnungen finden, dass bei der Bildung eines Halogenids, Oxyds, Sulfids, eine positive Wärmetönung von mehr als rund 15 kcal, bezogen auf 1 g Atom des Anions, auftritt, dann können wir sicher sein, dass bei der Bildung dieser Verbindung aus den Elementen unter normalen Umständen die freie Energie abnimmt, die Bildung also freiwillig erfolgt. Daraus dürfen wir aber nur schliessen, dass die Entstehung der Verbindung aus den Elementen an sich möglich wäre: es könnte nämlich vorkommen, dass sich statt dieser Verbindung eine andere bildet und dass ein Teil des einen Elements unverbunden bleibt, wenn bei diesem Vorgange eine grössere Wärmemenge frei wird. So ergibt z. B. die Berechnung für den Vorgang:



eine positive Bildungswärme von 18 kcal. Trotzdem ist MgCl nicht stabil, weil der Vorgang $(\text{Mg}) + (\text{Cl}_2) \rightarrow \text{MgCl}_2$ 151 kcal liefert, also bei der Reaktion



$\frac{151}{2} = 75$ kcal frei werden, also wesentlich mehr als bei der Bildung vom MgCl : d. h. diese letztere Verbindung würde in MgCl_2 und Mg zerfallen. Hiernach darf allgemein die Bildungswärme von MCl ($\text{M} = \text{Metall}$) nicht wesentlich kleiner sein als die Hälfte von der Bildungswärme des MCl_2 bzw. als ein Drittel von der Bildungswärme des MCl_3 , damit MCl existenzfähig sein soll, und Q_{MCl_2} darf nicht wesentlich kleiner als $\frac{2}{3} Q_{\text{MCl}_3}$ sein, damit MCl_2 nicht in MCl_3 und Metall zerfällt. Sind die Abweichungen der Bildungswärmen von den angegebenen Grenzen nur klein, so reicht das von uns benutzte BERTHELOTsche Prinzip nicht aus: man muss dann statt der Gesamtenergie die freie Energie betrachten, und es hängt dann von der Temperatur und vom Chlordruck ab, welche Verbindung stabil ist.

Finden wir hingegen bei unseren Rechnungen eine negative Bildungswärme von mehr als rund 15 kcal, gezogen auf 1 g Atom Anion, so müssen wir auf eine Zunahme der freien Energie unter normalen Umständen, also die Nichtexistenz der Verbindung schliessen. Bei Bildungswärmen zwischen + 15 und - 15 kcal erlauben die Unsicherheiten der Rechnung keine Aussage.«

GRIMM und HERZFELD sprachen also ganz klar aus, dass die gesamte Energie statt der freien Energie nur dann zur Beurteilung des Verlaufs von chemischen Vorgängen anzuwenden ist, wenn es über die Bildung eines Oxyds, Sulfids oder Halogenids mit einer positiven Wärmetönung von mehr als 15 kcal bezogen auf 1 g Atom des Anions handelt.

Diese Näherungslösung wurde dann durch E. SCHIEBOLD 1931 für Überschlagsrechnungen bezüglich der Beständigkeit der Feldspäte angewandt. Aus äquivalenten Mengen freier Ionen (also aus $\text{K}^+ + \text{Al}^{+3} + 3\text{Si}^{+4} + 8\text{O}^{-2}$ und nicht aus $\text{K}^+ + \text{Al}^{+3}$ -komplexen Silikation wie LEUTWEIN und DOERFFEL meinen!) berechnete er durch den BORN-HABERSchen Kreisprozess mit Benutzung der Bildungswärme (Q) die Gitterenergie der Kalifeldspate. Zur Beurteilung der Substitutionsverhältnisse von Feldspäten mit anderen Kationen, verfuhr er — sich auf das erwähnte GRIMM-HERZFELDSche Verfahren beziehend — in der Weise, dass er als »ganz roh abschätzbar« betrachtete »ob das Silikat gegenüber der freien Oxyden stabil ist, wenn $2Q > \Sigma \text{Oxyde}$ ist.« (S. 293).

Nun wendete auch FERSMAN die Gitterenergien bewusst nur als eine Notlösung zur Untersuchung der Kristallisationsfolge an. Er wusste wohl, dass die Kristallisationsfolge von der freien Energie und nicht von der Gitterenergie abhängt, wie das auch aus dem bei Besprechung des Punktes 5.12 vorgeführten Zitat ersichtlich ist.

FERSMAN wusste sogar auch, dass die Kristallisationsfolge hauptsächlich von den beiden Grössen: Wertigkeit und Ionenradius abhängt:

»I empirically approached the fundamental function determining this sequence, namely the direct proportionality to valence and inverse proportionality of the ionic radius.« (1935. S. 268). »Direct proportionality to valence and inverse proportionality to the radius with due regard to all the conditions and corrections mentioned, constitute the fundamental and principal law governing the analysis of geochemical process. The application of the EK value to the above mentioned calculations, taking into consideration all the peculiarities of active solution, makes it possible to determine definite paragenetic coefficients for all the elements, which I have named *paragene*. They include the correction coefficients for the clark of a given element and for the symmetry of structure.« (S. 269).

FERSMAN spricht also ganz eindeutig aus, dass er nicht die Gitterenergien, sondern seine Paragenwerte als die Kristallisationsfolge bestimmende Grössen betrachtet. Seine Paragenwerte konnten jedoch infolge ihres rein empirischen, teilweise aus der Kristallisationsfolge selbst abgeleiteten Charakters keine allgemeine Anwendung finden.

In der LAEMMLEINSchen Arbeit wird die auf die Skeletteinheit bezogene (relative) Kristallenergie d. h. durch die Zahl der (Si, Al) Atome in der Molekularformel dividierte Kristallenergie als ein mit der Ausscheidungsfolge annähernd paralleler Wert für verschiedene Mineralgruppen angegeben. Die Berechnung der Gitterenergien geschah dementsprechend nur grössenordnungsmässig und ganz roh für die 6 Hauptfamilien der magmatischen Silikatmineralien, nicht aber für einzelne Mineralien. In dieser Arbeit wird aber hauptsächlich auf die allmähliche Verknüpfung, Verfilzung zu Ketten der SiO_4 -Tetraeder im magmatischen Schmelze zum ersten Male hingewiesen, wodurch die Zunahme der Viskosität und die Ausscheidungsfolge der Silikatmineralien erklärt wird.

Abweichend von all diesen Verfahren denken LEUTWEIN und DOERFFEL die Gitterenergie als Mass der Kristallisationsfolge verallgemeinern zu können. Dies ist aber ganz offenbar und unbedingt unrichtig. Ein solches Verfahren wäre schon mit den Näherungswerten der ursprünglichen FERSMANSchen EK-Berechnung unhaltbar, um so mehr ist es mit den neuen Gitterenergiewerten von DOERFFEL, die doch Anspruch auf einen höheren Grad der Genauigkeit haben. Besonders irreführend ist es aber in einer Arbeit, die in einem anscheinend streng mathematischen Gewand erscheint. Die Gitterenergie U — die selbst nach DOERFFEL (1956, 11) die Gesamtenergie des Gitters angibt — steht bekanntlich mit der freien Energie F , bzw. mit der freien Enthalpie G in Beziehung

$$F = U - TS$$

$$G = U - TS + pV$$

wobei S die Entropie bedeutet. Die Gesamtenergie und somit die Gitterenergie ist von der freien Energie dementsprechend desto mehr abweichend, je grösser der Entropiewert der betreffenden Verbindungen und je höher die Temperatur ist.

Diese klassischen Gleichungen der Thermodynamik mögen auch LEUTWEIN und DOERFFEL zeigen, dass die Innere-Energie und damit die Gitterenergie nicht einfach mit der freien Energie gleichgestellt werden können.

Eine gewisse Parallelität der EK-Werte mit der Kristallisationsfolge ist nur dann zu erwarten, wenn das Produkt der Entropie und der absoluten Temperatur (d. h. die gebundene Energie) bei den verglichenen Mineralien etwa gleich bleiben. Dies findet — entsprechend der Auffassung von GRIMM und

HERZFELD — hauptsächlich bei gewissen einfachen Sulfiden, Oxyden und teils Halogeniden, oder — entsprechend dem Verfahren von SCHIEBOLD — bei Verbindungen mit untereinander ähnlichen Aufbau statt. Sobald aber der Entropiewert in verschiedenen aufgebauten Kristallgitter stärker zunimmt, ist eine Parallelität auch annähernd nicht mehr möglich. Solche grosse und veränderliche Entropiewerte sind hauptsächlich eben für die Verbindungen mit komplexen Anionen bezeichnend, wie dies aus folgender Zusammenstellung (Tabelle I. nach Angaben von W. M. LATIMER) ersichtlich, aber auch theoretisch leicht zu verstehen ist.

Tabelle I
Entropiewerte bei 298,15° K (cal°/mol)

	Ba	Cd	Ca	Cu	Fe	Pb	Mg	Mn	K	Na	Ag	Zn
Element	15,1	12,3	9,9	7,97	6,5	15,5	7,76	7,3	15,2	12,2	10,2	9,95
Oxyd	16,8	13,1	9,5	10,4 (CuO)	14,2 (FeO)	16,9	6,66	14,4 (MnO)	—	—	29,09	10,4
				24,0 (Cu ₂ O)	21,5 (Fe ₂ O ₃)			13,9 (MnO ₂)				
Sulfid	23,03	15,0	—	15,9 (CuS)	6,1	21,8	—	18,7	—	—	35,0	13,8
				28,9 (Cu ₂ S)								
Fluorid	—	—	16,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlorid	—	31,5	—	29,8	29,4	32,6	—	—	11,75	17,3	22,97	24,3
Karbonat	26,8	25,2	21,2 (Arag)	17,7	22,2	31,3	15,7	20,5	—	32,5	40,0	19,7
			22,2 (Kalc)									
Nitrat	51,1	—	—	—	—	—	—	—	31,78	27,87	33,68	—
Sulfat	31,5	—	25,6	25,3	—	35,2	—	—	44,8	35,73	47,8	30,6
Wasserhaltige Sulfate	—	—	76,4	—	—	—	—	—	—	142,2	—	—

Im Punkt 6.2 bemühen sich LEUTWEIN und DOERFFEL obigen Satz der Ableitbarkeit der Kristallisationsfolge aus der Gitterenergie mit einem Beispiel der Freiburger Bleierzformation zu unterstützen. Hier werden Mineralien mit typisch kovalenter bzw. metallischer Bindung meist willkürlich einfach als heteropolar betrachtet. Ein anderer »Berthollide« — Arsenkies — wird aber als eine Legierung aus FeS und elementaren As berechnet (S. 93). Die Kristallisationsfolge von 12 Mineralien abzuleiten, verwenden sie 6 verschiedene, teils willkürlich unterschiedene »Gitterenergien«, und zwar:

die wirkliche Gitterenergie,

eine »Gitterenergie« zwischen Kation und komplexem »Anion«,

eine »Gitterenergie« geteilt durch die Zahl der Anionen,

eine »Gitterenergie« für Polysulfide, die willkürlich mit denen der einfachen Sulfiden einfach gleichgestellt wird,

die für Arsenkies geschaffene extra »Gitterenergie« als Legierung aus FeS und elementarem As,

eine Kovalent berechnete Gitterenergie, welche aber selbst für kovalente Verbindungen nicht berücksichtigt werden, da sie »nicht gut miteinander verglichen werden können« (LEUTWEIN und DOERFFEL, S. 93).

Danach erscheint ihre Bemerkung: »... die Beschreibung der Kristallisationsfolge sulfidischer Erze durch das SZÁDECZKYSche Verbindungspotential erscheint nicht ganz willkürfrei« (S. 93), ziemlich gewagt. Diesbezüglich ist folgende Bemerkung der beiden Autoren bezeichnend: »Während also SZÁDECZKY nur durch Kombinieren von Ionen- und Atompotentialen ein gleichmässiges Sinken seiner Potentialwerte ermöglichen kann, liefert die Rechnung mit Gitterenergien das gleiche Ergebnis unabhängig davon, ob man von der kovalenten oder heteropolaren Bindung ausgeht« (S. 93). Sie bemängeln also, dass ich kovalente Bindungen als kovalent, heteropolare als heteropolar berechne, und nicht — wie sie es tun — kovalente willkürlich als heteropolar betrachte.

Darin haben sie allerdings recht, dass in meiner Arbeit — unter mehr als 150 neuen Verbindungspotentialrechnungen — etwa 3 Potentiale nicht richtig angegeben wurden. Allerdings wurden diese Daten von mir selber teils schon bemerkt und verbessert.

Im Punkt 6,3 wenden LEUTWEIN und DOERFFEL meine Ableitung bezüglich der doppelten Rolle des Aluminiums je nach seiner vierer oder sechser Koordination zur Erklärung der mit der Gitterenergieberechnung gefundenen Abweichungen von der tatsächlichen Kristallisationsfolge an. Wenn sie mir aber hier folgen, so sollten sie auch den Begriff Doppelpotential vorher nicht verwerfen.

Punkt 6,4 behandelt den seit den SCHIEBOLDschen und FERSMANSchen Arbeiten bekannten Zusammenhang zwischen »Gitterenergie und Isomorphiefragen«, mit Erwähnung eines Falles, wo die ursprünglichen FERSMANSchen EK-Werte nicht, die DOERFFELschen aber angewendet werden können.

Punkt 6,5 beschäftigt sich mit dem von beiden Autoren mehrmals schon besprochenen Beispiel der Gitterenergie der Wolframate.

Die »Schlussbemerkungen« (Punkt 7.) von LEUTWEIN und DOERFFEL beginnen mit der Bemerkung, dass die beiden Methoden — offenbar also die Rechnung mit den Verbindungspotentialen und die mit den Gitterenergien — zusammen nicht genügen »um die Gesamtheit aller Fragen der Minerogenese nur in einem sehr einfachen Falle zu klären« (S. 98.). (Hier taucht allerdings die Frage auf, wozu dann die in verschiedener Weise willkürlich umgeänderten angeblichen Gitterenergieberechnungen dienen?) Es wird annerkannt, dass »das von SZÁDECZKY geschaffene Schema ... ist ein Schema von Kennziffern zur Beurteilung geochemischer Prozesse und in diesem Sinne ist es geschlossen und daher natürlich richtig. Aber es ist ein System von Kennziffern ohne direkte physikalische Realität. Seine Zahlen sind nur indirektes Abbild phy-

sikalischer Realitäten.« (S. 98.). »Die exakte Behandlung der Minerogenese im strengem Sinn der physikalischen Chemie, insbesondere der Thermodynamik und der Reaktionskinetik bleibt selbstverständlich das Ziel solcher Arbeiten. Am nächsten kommt man ihm — aber auch eben nur in Näherung! — wenn man die oben genannten Gedankengänge der gitterenergetischen Betrachtungsweise zugrunde legt. Wo diese aus irgendeinem Grund nicht anwendbar sind, ist es mit Hilfe der sogenannten „Potentialrechnung“ möglich, näherungsweise die mineralogisch festgestellten Tatsachen zu interpretieren. In dieser Hinsicht ist das System von SZÁDECZKY-KARDOSS ein durchaus brauchbares Hilfsmittel.«

Bezüglich der »physikalischen Realität« der Ionen und Verbindungspotentialen und insbesondere der DOERFFELschen Ionenenergien, sowie bezüglich der »gitterenergetischen Betrachtungsweise« von LEUTWEIN und DOERFFEL wurde das Nötigste schon bei der Besprechung der Punkte 5.2 und 6.1 dargelegt. Hier möchten wir nur darauf hinweisen, dass nach obigen Bemerkungen von LEUTWEIN und DOERFFEL allerdings die Unmöglichkeit der exakten Berechnung der meisten geochemischen Tatsachen selbst auf Grund von exakten thermodynamischen Begriffen hier auch von ihnen anerkannt wird, woraus man vielleicht annehmen kann, dass auch sie die Notwendigkeit einer einfachen Berechnungsart empfinden, die die kristallchemische Bedingtheit der wichtigsten geochemischen Erscheinungen unmittelbar vermessend klarlegt.

In vorliegender Arbeit bemühten wir uns zu zeigen, dass dieses Bedürfnis durch die Verbindungspotentialberechnung verwirklicht wurde. Diese Rechnung drückt die Wirkung beider bewiesenen Hauptbindungsfaktoren der Kristallisation, Wertigkeit und Radien, zahlenmässig aus und ist unabhängig von fiktiven Bildungshypothesen der Kristallgitter aus freien gasförmigen Ionen. Während die Rechnung der verwickelten natürlichen Verhältnisse mit Gitterenergien und mit anderen thermodynamisch berechneten Werten — die zwar sehr wichtige Daten zur Beurteilung von Zusammenhängen mit anderen Energiewerten liefern — nur eine Approximation bleibt, auch wenn man sich noch soviel Korrekturen erlaubt, stellen die Verbindungspotentiale ein hypothesenfreies geschlossenes System der Hauptbindungsfaktoren dar. Die wichtigsten Hauptfragen der theoretischen Geochemie können somit durch leicht berechenbaren Potentialwerte einfach und schnell erleuchtet werden, wodurch eine ständige Brücke zwischen geochemischen und kristallchemischen Forschungen zur Verfügung steht.

Diese Eigenschaften der Potentialberechnung wurden von einigen führenden Forschern der geochemischen-petrologischen-lagerstättenkundlichen Wissenschaften, wie H. SCHNEIDERHÖHN und P. ESKOLA sofort (1956) erkannt, sogar zur Lösung grundlegender petrologischer Fragen angewendet [13,14].

Ich bin allerdings Herrn Professor Dr. LEUTWEIN und Dr. DOERFFEL dankbar, dass sie mir Gelegenheit gaben, einige Ideen über das Verbindungs-

potential in einer mehr allgemeinverständlichen Form zu besprechen, um so mehr, weil ich die Fragen der Potentialrechnung — infolge meiner anderseitigen dringenden Facharbeiten mit geologischen Kollektiven meiner Heimat — seit der ersten Beschreibung derselben vor 3 bzw. 4 Jahren bis jetzt nicht weiterführen konnte.

Auf Grund obiger Ausführung möchte ich Professor Dr. LEUTWEIN und Dr. DOERFFEL dazu anregen, die Klarheit von so grundlegenden Begriffen wie die der Gitterenergie nicht mit misszuverstehenden Umdeutungen zu gefährden, ferner die seit langem vereinbart angenommene physikalisch-chemische Abgrenzung der Begriffe »freie Energie« und »innere Energie« in ihren geochemischen Studien bewahren zu wollen. Dies ist zur Vermeidung späterer Begriffsverwechslungen und zur Förderung einer glatten und fruchtbaren Zusammenarbeit der geochemischen und physikalisch-chemischen Forschungen zu erwünschen.

LITERATUR

1. LEUTWEIN, F. und DOERFFEL, K.: Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse, unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie. *Geologie*, **5**, 65—100. 1956.
2. DOERFFEL, K.: Das System der Ionenenergien. *Freiberger Forschungshefte*, **C 20**, 11—102. 1956.
3. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Vorläufiges über Anionpotentiale und Verbindungspotentiale. *Acta Geol.*, **2**, 285—298. 1954.
4. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Das Verbindungspotential und seine Beziehungen zum Schmelzpunkt und zur Härte. *Acta Geol.*, **3**, 115—160. 1955.
5. FERMAN, A. E.: Energy indices in geochemistry. *Dokl. Ak. Nauk. SSSR.*, **1935**, 266.
6. FERMAN, A. E.: The EK-system. *Dokl. Ak. Nauk. SSSR.*, **1935**, 564.
7. LEMMLEIN, G. G.: Ausscheidungsfolge von Silikaten aus der magmatischen Schmelze und ihre Kristallenergien. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **1936**, I. 33.
8. GRASSELY, GY.: Die Veränderlichkeit der Komplex-Anionenpotentiale in anisodesmischen und mesodesmischen Strukturen. *Acta Geol.*, **5**, 293—311. 1958.
9. KLIBURSKY, B.: Die physikalischen Grundlagen der geochemischen Potentialberechnung. *Acta Geol.*, **5**, 313—321. 1958.
10. GRIMM, H. G. und HERZFELD, K. F.: Die chemische Valenz der Metalle als Energiefrage. *Ztschr. f. Physik.*, **19**, 141. 1923.
11. SCHIEBOLD, E.: Über Isomorphie der Feldspatmineralien. *Neues Jahrb. f. Min. usw.*, **B. B. 64-A**, 251. 1931.
12. LATIMER, W. M.: The oxidation states of the elements etc. New York, 1950.
13. SCHNEIDERHÖHN, H.: Neuere Forschungen zur theoretischen Lagerstättenkunde. *Neues Jb. Mineral.*, **1956**, 169.
14. ESKOLA, P.: Postmagmatic potash metasomatism of granite. *Comptes Rend. de la Soc. géol. de Finlande*, **XXIX**, 85. 1956.

COMMENTS ON A PAPER BY F. LEUTWEIN AND K. DOERFFEL

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

Abstract

The paper »On some methods for the theoretical clarification of geochemical processes with special consideration of the lattice energy« (Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse, unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie) by F. LEUTWEIN and K. DOERFFEL (*Geologie*, **5**, 1956, pp. 65—100) contains besides minor

misunderstandings some fundamental errors, that require rectification. The most important errors relating to matters of principle are as follows:

1. LEUTWEIN and DOERFFEL misunderstood the basic idea of the compound potential and are of the opinion that the compound potential is to a certain extent a concept replacing the lattice energy.

2. For the comparison of the compound potential with the lattice energy they publish a mathematical deduction, which proves to be trebly viz. definitionally, mathematically and physically incorrect and consequently leads to an erroneous result. They draw from this result far-reaching conclusions, which consequently proved to be erroneous, too.

3. Their paper considers lattice energy from the one side and free energy and free enthalpy, respectively, from the other side as virtually synonymous notions.

4. They are of the opinion that the direction of the chemical reactions, thus for instance the course of crystallization can generally be deduced from the lattice energy.

ПРИМЕЧАНИЯ К ОДНОЙ ИЗ РАБОТ Ф. ЛЕЙТВЕЙНА И К. ДЁРФФЕЛЯ

Э. САДЕЦКИ-КАРДОШ

Резюме

Работа «О некоторых способах, применяемых для теоретического выяснения геохимических процессов, уделяя особое внимание энергии решетки» (Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse, unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie) Ф. Лейтвейна и К. Дёрффеля (Geologie, 5 [1956], стр. 65—100) содержит — наряду с небольшими недоразумениями — несколько основных ошибок, требующих исправления. Самые значительные принципиальные ошибки заключаются в следующем:

1. Лейтвейн и Дёрффель неправильно поняли идею потенциала соединения и они того мнения, что этот потенциал до некоторой степени представляет собой понятие, заменяющее энергию решетки.

2. Для сравнения потенциала соединения с энергией решетки они приводят математический вывод, который является втрое неправильным, а именно по своему определению, математически и физически, и вследствие этого приводит к ошибочному результату. Из этого результата они выведут широкие заключения, которые следовательно также являются ошибочными.

3. В работе указанных авторов с одной стороны энергия решетки и с другой стороны соответственно свободная энергия или свободная энтальпия рассматриваются как на практике равнозначющие понятия.

4. Они того мнения, что из энергии решетки вообще можно определить направление химических реакций, как например последовательность кристаллизации.

DIE SUBSTITUIERBARKEIT DER IONEN UND ATOME VON GEOCHEMISCHEM GESICHTSPUNKTE AUS

II. ÜBER EINE ANNÄHERNDE BESTIMMUNG DER DIADOCHIENEIGUNG

Von

M. VENDEL

INSTITUT FÜR GEOLOGIE UND LAGERSTÄTTENLEHRE DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT, SOPRON

Wir haben die *Bedeutung der Diadochie in der Bildung von Lagerstätten, besonders magmatischen Ursprungs*, hervorgehoben und damit im Zusammenhange darauf hingewiesen, wie nützlich es wäre, wenn wir die *Diadochieneigung der Elemente mit numerischen Werten* angeben könnten, welche Werte uns dann in der Beurteilung der Intensität der »Seihungsvorgänge«, die im Laufe der Kristallisation eintreten und in der Anreicherung der Elemente eine wichtige Rolle spielen, weiterhelfen könnten. Zu diesem Zweck haben wir auf Grund des Volumens von Ionen (im Falle von Iongittern) oder der Atome (im Falle von Atomgittern mit Ausnahme der metallischen Gittern) und auf den der PAULINGSchen Elektronegativitäten die Diadochieneigung der Ione oder der Atome numerisch auszudrücken versucht. In der Beurteilung der schwächeren oder stärkeren Diadochieneigung spielen der Raumananspruch und der Bindungscharakter der vertretenden Teilchen eine grundlegende Rolle. Da beide Begriffe durch für die Praxis entsprechende numerische Werte charakterisiert werden können, so hielten wir es für möglich, auf dieser Grundlage Indizes zu bilden, die die Wahrscheinlichkeit der Substitution ausdrücken. Im Falle von isovalenter Substitution haben wir den »Substituierbarkeitindex« einfach mit dem Produkt des *Volumenquotienten* der substituierenden und substituierten Teilchen (Ionen, Atome) — wobei der grössere Volumenwert immer in den Zähler gestellt — und des sogenannten *reduzierten Elektronegativitätsverhältnisses* gebildet. Das reduzierte Elektronegativitätsverhältnis ist im wesentlichen ebenfalls ein Quotient und seine Bildung erfolgt so, dass man von den Elektronegativitäten der substituierenden und substituierten Teilchen (Ionen, Atome) den kleineren Wert für 1 nimmt, während den grösseren mit dem Wert, der zur Ergänzung des Wertes von der kleineren Elektronegativität zu 1 nötig war, vergrössert oder vermindert und von diesen beiden Werten einen weiteren Quotienten bildet, so dass in den Zähler immer der grössere Wert kommt. Dieser Quotient ist der reduzierte Elektronegativitätsquotient, den man mit dem Volumenquotienten multipliziert um den Index HE , der die Wahrscheinlichkeit der Diadochieneigung anzeigt, zu erhalten. Eine geringere oder grössere Abweichung dieses Wertes von 1 macht unserer Auffassung nach eine kleinere oder grössere Diadochieneigung wahrscheinlich. Durch die oben geschilderte Bildung des reduzierten Elektronegativitätsquotienten war es zu erreichen, dass im Falle von zwei (substituierenden und substituierten) Partnern von jeder Elektronegativität aber von gleicher Elektronegativitätsdifferenz der Wert, der die Ionität der Bindung verändert, immer unverändert bleibt. Dann haben wir die Haupttypen der Substituierungen der Reihe nach behandelt und die Brauchbarkeit unserer Indizes auch an konkreten Beispielen gezeigt und zwar nicht nur in den isovalenten, sondern auch in den heterovalenten gekoppelten, ja sogar auch in den Additions- und Subtraktionssubstituierungen und zwar sowohl in den Ionen- wie auch in den gewöhnlichen (im wesentlichen homöopolaren) Atomgittern. In den heterovalenten gekoppelten Substituierungen haben wir die Substituierbarkeitsindizes so berechnet, dass wir für jedes substituierendes und substituiertes Teilchenpaar einzeln die Volumenquotienten sowie die reduzierten Elektronegativitätsquotienten errechnet und diese multipliziert haben. Die Formeln für die Subtraktions- und Additionssubstitutionen haben wir aus dem vorigen sinngemäss umgebildet angegeben.

Dass das gezeigte Verfahren in der Bildung der Substituierungsindizes, also die Bildung des Produkts von Volumquotienten und von reduzierten Elektronegativitätsquotienten für die Praxis zufriedenstellend ist, also auch unsere Annahme, dass beide Faktoren (Volumquotient und reduzierte Elektronegativität) praktisch ungefähr denselben Einfluss für die Diadochieneigung ausüben, versuchten wir auch mit konkreten Beispielen zu unterstützen.

1. Einleitung

Unter den vielen Faktoren, die eine Anreicherung von vielen, meistens nur kleineren Mengen vorkommenden, vom Gesichtspunkte der Praxis aus aber wichtigen Elementen begünstigen, spielt besonders im Falle der Lagerstätten magmatischen Ursprungs die Tarnung eine wichtige Rolle. Bereits V. M. GOLDSCHMIDT hat darauf hingewiesen, dass die Elemente, ganz gleich ob die Minerale sich aus dem flüssigen Magma oder aus einer wässrigen Lösung oder aus Gasen kristallisieren, sich nach ihren Atom- oder Ionengrössen sortieren, und darum ist eines der wichtigsten Prinzipien diese Sortierung der Grösse nach, wobei die Grössen mit den Atom- bzw. Ionengrössen der häufigsten Elemente in den gesteinsbildenden Mineralien verglichen werden. In das Gitter können nur solche Teilchen eintreten, deren Grösse entsprechend ist. Auf diese Weise ist also der Kristall etwa wie ein sortierender oder »*seihender Mechanismus*« zu betrachten, der das Eintreten von gewissen Teilchen zulässt, während er diejenigen Teilchen, die nicht entsprechende Masse besitzen, ausschliesst [1, vgl. noch 2]. Die Anreicherung von solchen Elementen in selbständigen Lagerstätten wird offenbar durch die Tarnung, bzw. durch die Elementensubstitutionen beeinflusst. Im Gange der Kristallisation vermindern sich in den Restlösungen die tarnbaren Elemente immer mehr, während die nicht tarnbaren sich mehr und mehr anreichern. Diesem Prozess, der als »*Seihung*« bezeichnet werden kann, muss besonders in der Bildung von magmatischen Lagerstätten eine grosse Rolle zugeschrieben werden. Mit der Bedeutung der Seihung vom lagerstättenkundlichen Gesichtspunkte aus hat sich bereits etwa vor 10 Jahren ausser dem Verfasser dieser Studie [3] auch C. J. SULLIVAN [4, 5] ausführlicher befasst, und die Rolle der Tarnung von einem anderen Gesichtspunkte aus, aber mit ähnlichem Zweck wurde auch von H. D. B. WILSON, mit der Bildung von Erzlagerstätten in Verbindung gebracht [6]. Die Tarnung ist also eine Erscheinung, die von lagerstättenkundlichem Gesichtspunkte aus nicht vernachlässigt werden kann. Eine möglichst quantitative Behandlung ist gerade darum sehr erwünscht. Im folgenden wünschen wir uns also wieder mit diesem wichtigen Problem vom Gesichtspunkte der Substituierbarkeit der Elemente zu befassen. Diesbezügliche Untersuchungen führten wir übrigens auch schon früher durch [7, 8, 9].

Die Atome, die in den Mischkristallen sich strukturell teilweise oder gänzlich substituieren können, hat P. NIGGLI als diadoch bezeichnet [10, 12]. Im ersten Teil meiner Arbeit [7] habe ich — in erster Linie für lagerstättenkundliche Zwecke — versucht, einige von jenen Faktoren, die in der Ausbildung der Diadochieneigung der Elemente (Ionen. und Atome) eine wichtige Rolle spielen können, auszuwählen und dann unter Berücksichtigung derselben solche Indizes zu berechnen, die als annäherndes Mass der Diadochie-

neigung betrachtet werden können. Diese Neigung kann eine stärkere oder eine schwächere sein, und diesen graduellen Unterschied versuchte ich durch numerische Werte auszudrücken, bei denen das Verhältnis gewisser Element-eigenschaften von substituierenden zu substituierten Teilchen eine grundlegende Rolle spielt.

Die Bedingungen der Diadochie werden von H. STRUNZ in einer zutreffenden Zusammenfassung im allgemeinen folgenderweise angegeben [11, 13]: Bedingungen der Diadochie sind der ähnliche Ionen- bzw. Atomradius (F. ZAMBONINI [14]), der ähnliche Bindungscharakter in der speziellen Kristallart und die Beibehaltung des elektrostatischen Gleichgewichtes (im Sinne von FUCHS, TSCHERMAK, GOSSNER usw.). Die diadoche Substituierung kann nach ihm im Sinne von SCHEERER (1948) eine monomere oder eine polymere sein. Im ersten Fall ist die Anzahl der Teilchen, die substituieren, gleich, d. h. mA Teilchen werden in der Struktur durch mB Teilchen substituiert. Im letzteren Fall dagegen ist die Anzahl der Teilchen nicht gleich, d. h. mA Teilchen werden durch die Ausfüllung von leeren oder durch die Freilassung von besetzten Gitterstellen durch nB Teilchen substituiert.

Das Kristallgitter kann, wie bekannt, ein Ionen-, Atom-, Metall- und Molekülgitter sein. Vom lagerstättenkundlichen und petrographischen Gesichtspunkt aus besitzen in der Untersuchung der Diadochieneigung das Ionen- und das Atomgitter die grösste Wichtigkeit. Ein Metallgitter findet sich nur selten, und das Molekülgitter kann vom Gesichtspunkte der Diadochie aus praktisch auf Grund des Charakters der Bindungen innerhalb der Molekeln als Ionen- oder Atomgitter behandelt werden. In dieser Studie werden die Diadochieverhältnisse der Metallgitter noch nicht besprochen.

2. Die Diadochie und die Diadochieneigung in den Ionengittern

In den Ionengittern wechseln sich positive und negative Ionen ab, die Bindung ist ihrem Wesen nach eine heteropolare. Wie bekannt, ist in den Ionengittern die einfache isovalente Substitution (einfache Substitution) am meisten verbreitet. An der Diadochie nimmt in solchen Fällen ein Ionenpaar von gleicher Ladung teil. Als Beispiel dafür kann die Substitution $\text{Fe}^{2+} \leftarrow \text{Ni}^{2+}$ im Olivin angeführt werden. Die isovalente Substituierung ist gleichzeitig auch monomer.

In den Ionengittern haben wir es, wie das bekannt ist, auch mit einer heterovalenten Substitution zu tun. In solchen Fällen ist von einer gegenseitigen Substitution der Ionen von verschiedener Ladung die Rede, wobei aber das elektrostatische Gleichgewicht gesichert bleiben muss. Im einfachsten Fall ist die Diadochie monomer, d. h. die Anzahl der substituierenden und der substituierten Ionen ist gleich. Damit haben wir es im Falle der gekoppel-

ten Diadochie (gekoppelten Substitution) von H. STRUNZ [13] zu tun. Ein Beispiel dafür kann die von H. STRUNZ und I. D. BORNEMAN-STARYNKEWITSCH angegebene Diadochie $\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{Na}^{1+}\text{Nb}^{5+}$ im Titanit liefern [11, 15]. Im allgemeinen ist im gekoppelten Diadochietypus die gleichzeitige heterovalente Substitution von zwei, doch zumindest prinzipiell, auch von mehreren Ionen, vorstellbar, ferner neben der heterovalenten Substitution auch eine (oder mehrere) weitere gleichzeitige, isovalente Substitution. (Eine solche ist übrigens auch in Falle von polymeren heterovalenten Substitutionen möglich.) Ein Beispiel dafür ist die Substitution $\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{Na}^{1+}\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ im Ägirinaugit, die in eine — in einer gekoppelten Diadochie auftretende — heterovalente $\text{Ca}^{2+}\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{Na}^{1+}\text{Ti}^{4+}$ und in eine gleichzeitige $\text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Fe}^{2+}$ isovalente Substitution aufgelöst werden kann.

In der gekoppelten Diadochie kann die Substitution nur die Kationen oder aber, zumindest im Prinzip, nur die Anionen betreffen, man findet aber nicht selten auch gekoppelte Kationen- und Anionensubstitution. Ein Beispiel für die Substitution, die nur die Kationen betrifft, ist die bereits oben angeführte $\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{Na}^{1+}\text{Nb}^{5+}$ -Diadochie im Titanit. Für den zweiten Typus, als Beispiel für die gekoppelte Kationen-Anionensubstitution kann die von N. W. BJELOW angegebene $\text{Ca}^{2+}\text{F}^{1-} \leftarrow \text{SE}^{3+}\text{O}^{2-}$ Substitution im Apatit (SE = seltene Erden) angeführt werden [15]. Auch in diesem Fall ist die Sicherung des elektrostatischen Gleichgewichtes der Struktur nötig und darum muss die Ladungssumme der substituierenden und substituierten Ionen gleich sein; in unserem Falle $+2-1 = +3-2 = 1$, die Bedingung wird also erfüllt. Eine gleichzeitige isovalente Substitution ist übrigens auch in diesem Typus möglich, z. B. dann, wenn im Apatit neben der oben angeführten Substitution an die Stelle von P^{5+} auch eine gewisse Menge von As^{5+} tritt. Da aber P^{5+} und As^{5+} sich in einem komplexen Anion befinden und, wie bekannt, die komplexen Anionen im allgemeinen von selbständigem Charakter sind, kann darum die letzte isovalente Substitution auch als eine Substitution der beiden komplexen Anionen aufgefasst werden, d. h. man kann an Stelle der $\text{P}^{5+} \leftarrow \text{As}^{5+}$ Diadochie an eine $(\text{PO}_4)^{3-} \leftarrow (\text{AsO}_4)^{3-}$ Vertretung denken. Auch unsere Diadochie-Untersuchungen sprechen dafür, dass diese letztere Auffassung richtiger ist.

Den Kationen-Anionensubstituierungstypus der gekoppelten Diadochie kann man, wenn wir von den Kationen ausgehen, also wenn wir für diese ein Interesse haben, als eine Anionenkompensationsdiadochie, im entgegengesetzten Fall als Kationenkompensationsdiadochie bezeichnen.

Wenn wir nun die polymere heterovalente Diadochie betrachten, so ist festzustellen, dass in manchen Strukturen eine heterovalente Kationen-substitution mit Anionenkompensation so möglich ist, dass die Herstellung des gestörten elektrostatischen Gleichgewichtes durch den Eintritt des Anions in eine leere Gitterstelle (Addition) gesichert wird. Nach V. M. GOLDSCHMIDT

[16, 17, 18, 19, 20] ist im Fluorit die Substituierung $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Y}^{3+}$ möglich. Der positive Ladungsüberschuss, der durch den teilweisen Eintritt von Y^{3+} hergestellt wird, wird durch den Eintritt von einer entsprechenden Menge von F^{1-} ausgeglichen. Dieses ausgleichende F^{1-} nimmt wahrscheinlich die leere Stelle zwischen 6 Ca, Y ein, wodurch das Gitter nur in geringem Masse deformiert wird. Bei dieser Substituierung wird offenbar die gegenseitige Diadochie-
neigung von Ca^{2+} und Y^{3+} massgebend sein.

Für die durch Addition erfolgte polymere und heterovalente Diadochie kann als Beispiel die von F. ZAMBONINI und F. LAVES gezeigte Isomorphie des Mg_2SiO_4 Olivins und des $\text{Li}_3(\text{PO}_4)$ angeführt werden [21]. Die Olivinstruktur wird bekanntlich [22] als eine schwach deformierte hexagonale dichteste Kugelpackung von Sauerstoffionen, in den tetraedrischen Koordinationszentren mit kleinen Kationen (Be, Si, P), in den oktaedrischen aber mit grösseren Kationen (Mg, Fe, Mn, Li), aufgefasst. Im Falle hexagonaler dichtester Kugelpackung ist die Anzahl der oktaedrischen Zwischenräume gleich der der Kugeln. Darum ist es möglich, ohne eine wesentliche Deformation der Sauerstoffanordnung in den oktaedrischen Zwischenräumen des $\text{Li}_3(\text{PO}_4)$ -Gitters alle drei Li^{1+} so einzufügen, dass in jedem Zwischenraum höchstens ein Li^{1+} sitzt. Im Olivin sind zwei Viertel der Zwischenräume, im $\text{Li}_3(\text{PO}_4)$ drei Viertel derselben mit Kationen besetzt und diese Abweichung verursacht keinerlei Deformation. In diesem Fall ist $2\text{Mg}^{2+}(\text{SiO}_4)^{4-} \leftarrow 3\text{Li}^{1+}(\text{PO}_4)^{3-}$ das Schema der Diadochie und das elektrostatische Gleichgewicht ist dabei gesichert.

Auch die Substituierung von $\text{Ca}^{2+} + \text{leere Stelle} \leftarrow 2\text{Na}^{1+}$ im Tremolit ist eine durch eine leere Gitterstelle vor sich gehende, polymere heterovalente Diadochie. Nach N. SUNDIUS [23] kann die Substituierung so zustande kommen, dass das eine Na^{1+} an die Stelle eines Ca^{1+} , während das andere in die entsprechende leere Stelle der Struktur tritt. Durch die Substituierung wird das elektrostatische Gleichgewicht nicht gestört. Auf diese Weise kann aus dem $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 = \text{Tremolit}$ das $\text{Na}_2\text{CaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 = \text{Richterit}$ abgeleitet werden. Nach N. SUNDIUS ist aber auch der Fall möglich, dass in der Tremolitstruktur nur in die leere Gitterstelle Na^{1+} eintritt, während die Menge Ca^{2+} unverändert bleibt. In diesem Fall entsteht aber im Kationanteil 1+ Ladungsüberschuss, der nach ihm durch die Substituierung eines Si^{4+} durch ein Al^{3+} ausgeglichen wird. In diesem Fall ist aber die Diadochie-
neigung von Si^{4+} und Al^{3+} , bzw. richtiger der komplexen Ionen $(\text{SiO}_4)^{4-}$ und $(\text{AlO}_4)^{5-}$ wichtig, es kommt aber auch die Grösse der leeren Gitterstelle in Betracht, die offenbar durch die Grösse des Ions Ca^{2+} geregelt wird. So kann vom Tremolit Edenit $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5\text{AlSi}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ abgeleitet werden.

Eine polymere heterovalente Substituierung ist auch so möglich, dass die Herstellung des elektrostatischen Gleichgewichtes durch die Bildung einer leeren Gitterstelle erfolgt (Subtraktion). Ein Beispiel dafür stellt das

Verhältnis von Sillimanit $\text{Al}(\text{AlSiO}_5)$ zu Mullit $\text{Al}_4[\text{Al}_4(\text{AlSi}_3)\text{O}_{19.5}]$ dar [24, 25]. Im ersten erfolgt, wie bekannt, die Substituierung der $(\text{SiO}_4)^{4-}$ Gruppen durch $(\text{AlO}_4)^{5-}$ neben dem Austritt von O^{2-} , wodurch Mullit entsteht und infolgedessen kommen leere Gitterstellen zustande. In diesem Falle wird die Substituierung meines Erachtens im wesentlichen durch gegenseitige Diadochieneigung der beiden Gruppen bzw. der komplexen Ionen $(\text{SiO}_4)^{4-}$ und $(\text{AlO}_4)^{5-}$ geregelt.

Die wichtigsten Typen der Substituierungen, die in den Ionengittern beobachtet werden können, wurden im oben Gesagten zusammengefasst.

Es ist bekannt, dass für die Möglichkeit und für das Mass der Substituierung, also kurz für die Diadochieneigung, in erster Linie gewisse spezifische Eigenschaften der an der Substituierung teilnehmenden Teilchen (Ionen oder Atome) massgebend sind, so bei den Strukturen mit heteropolarer Bindung besonders gewisse Eigenschaften der Ionen. Leider spielen in der Ausbildung der Diadochie zahlreiche Eigenschaften bzw. Faktoren eine kleinere oder grössere Rolle, wodurch die Bestimmung des Masses der Diadochie sehr erschwert, bzw. auf Grund unserer heutigen Kenntnisse eine *ganz exakte* Bestimmung derselben sogar unmöglich wird. Auch wir dachten nicht an eine streng exakte Lösung, wir haben nur versucht, die Diadochieneigung der Ionen und der Atome untereinander numerisch in einer Formel so zum Ausdruck zu bringen, dass die Zahlenangaben in der Beurteilung der Intensität der Substituierungen zumindest annähernd uns behilflich sein könnten.

Der erste, grundlegend wichtige Faktor in der Diadochie ist, wie das bereits vom F. ZAMBONINI [14] und V. M. GOLDSCHMIDT [1] hervorgehoben wurde, der *Radius des Teilchens* (des Ions oder aber des Atoms) bzw. sein *Raumbedarf*. Er ist eine Eigenschaft des Teilchens, die numerisch ausgedrückt und gerade darum gut gebraucht werden kann. Im Zusammenhange mit den Radien muss aber bemerkt werden, dass einestheils zwischen den Radien, die auf verschiedene Weise abgeleitet oder bestimmt wurden, bereits gewisse Abweichungen vorhanden sind, anderenteils führen auch die verschiedenen Polarisationsverhältnisse, verursacht durch verschiedene Elementkombinationen der Teilchenumgebung, zu gewissen Abweichungen. Diese Tatsachen dürfen also in der Bewertung der Radien bzw. in den Berechnungen mit denselben nicht ausser Acht gelassen werden, die Radienwerte können also nicht als streng exakt betrachtet werden.

Durch die Grösse des Teilchens (Ionen- oder Atomgrösse) werden im allgemeinen übrigens auch die Koordinationsverhältnisse bestimmt. Darum befriedigt die entsprechende Grösse auch die durch die Kristallstruktur bestimmte Koordination. Vorläufig nehmen wir an, dass je mehr die Grösse des substituierenden Teilchens von der des substituierten entweder in positiver

oder in negativer Richtung abweicht, um so schwächer die Diadochie, also die Substituierbarkeit sein wird.¹

Im weiteren werden wir die Grösse bzw. das Volumen des Teilchens als eine auf Grund ihres Radius berechenbare Kugel betrachten. Der Grund dafür, dass wir dabei nicht den Radius sondern das Volumen in Betracht ziehen, wird später erörtert. In unseren Berechnungen der Diadochieneigung wird der Einfluss der Grösse der Teilchen in Form ihres Volumenquotienten gebraucht und zwar, um Bruchwerte zu vermeiden, kommt immer das grössere Volum in den Zähler. Das Verhältnis der Volumina wird einfach durch das Verhältnis der dritten Potenz der Radien gemessen, weil der Wert $4/3 \pi$, der sowohl im Zähler wie auch im Nenner vorkommt, ausfällt. Wenn der grössere Radius mit r_n und der kleinere mit r_k bezeichnet wird, so ist der Quotient R der Volumina r_n^3/r_k^3 und wir nehmen an, dass je mehr dieser Quotient von 1 abweicht, um so schlechter vom Gesichtspunkte der Teilchengrössen aus die Substituierbarkeit ist.

In der Diadochieuntersuchung der Kationen wird auch die *Ionisierungsspannung* für wichtig gehalten. Auf die Bedeutung der Ionisierungsspannung für die Beurteilung der Diadochieneigung von den Ionen hat im Zusammenhange teilweise mit der Polarisierung, teilweise mit dem Isomorphismus bereits V. M. GOLDSCHMIDT hingewiesen [26, 1]. Nach ihm ist im Isomorphismus der Elemente ausser der Übereinstimmung der Ionenradien auch die Übereinstimmung bzw. Ähnlichkeit der Ionisierungsspannung des Wertigkeitslektrons notwendig. In der Beurteilung der geochemischen Kohärenz von den Elementen braucht auch L. H. AHRENS die Ionisierungsspannung I des Wertigkeitslektrons, die Anionaffinität (= die anionanziehende Fähigkeit des freien Kations im Übergangszustand) und für das Mass der geochemischen Kohärenz betrachtet er den Quotienten derselben, den *Anionaffinitätsindex* $\varphi = I_n/I_k$ (in den Zähler kommt immer die grössere Ionisierungsspannung). Ausserdem wendet er auch im für die Charakterisierung der elektrischen Intensität von zwei Ionen angegebenen Verhältnis I/r die Ionisierungsspannung I des Wertigkeitslektrons mit dem Ionenradius r an. Er weist weiterhin auch noch darauf hin, dass der Anionaffinität, d. h. der Ionisierungsspannung des Wertigkeitslektrons auch in der Ausbildung des Bindungstypus eine Rolle zukommt, indem grössere Anionaffinität eine kovalente, kleinere aber eine ionare Bindung bevorzugt [27].

¹ H. STRUNZ schreibt [11]: »Wie an den Mineralien der Descloizitgruppe etwa an $PbCu(OH VO_4)$ zu beobachten war, scheint auch zu gelten, dass bei partieller Diadochie jede Teilchenart eher durch eine solche mit kleinerem als mit grösserem Radius, also eher Ca^{++} durch Fe^{++} im $CaCO_3$, weniger Fe^{++} durch Ca^{++} im $FeCO_3$, vertretbar ist.« Es besteht kein Hindernis dagegen, dass wir unsere für die Diadochie angegebene Formel, nach der Erweiterung unserer diesbezüglichen genaueren Kenntnisse, später nach Bedarf noch durch einen entsprechenden Faktor ergänzen.

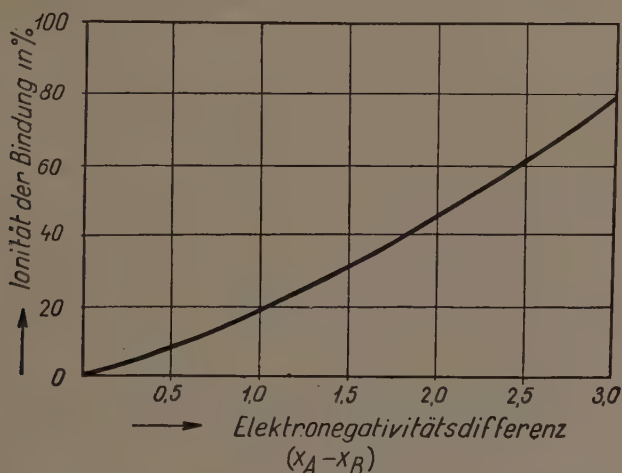
In der Beurteilung der Diadochieneigung wird an Stelle der Ionisierungsspannung des Wertigkeitselektrons auch der vollen Ionisierungsspannung des Kations eine Rolle zugeschrieben. Diese wird z. B. von W. EITEL [28] in Betracht gezogen und A. E. FERSMAN wendet in einer Berechnungsmethode seiner bekannten Energiekoeffizienten EK dieselbe an [29, 30, 15], ausserdem ist auch der grosse Einfluss dieser Spannung auf die Gitterenergie bekannt (s. den HABER-BORNSchen Kreislauf). Im ersten Teil meiner Studie habe auch ich in gewissen für die Bestimmung der Diadochieneigung angegebenen Formeln die vollen Ionisierungsspannungen in Betracht gezogen [7]. An Stelle meiner für die gekoppelte Diadochie dort angegebene Formel habe ich übrigens neuerdings eine mehr entsprechende gebildet. Darüber möchte ich bei einer anderen Gelegenheit berichten. Die EK -Werte von FERSMAN leisten in der Beurteilung der diadochen Substituierbarkeit, wie ich darauf in meiner angeführten Studie ganz kurz bereits hingewiesen und in der ich mehrere Störungen erwähnt habe, in vielen Fällen gute Dienste [7]. K. DOERFFEL hat die EK -Werte der Ionen mit grosser Sorgfalt und Umsicht neu berechnet und auch ihre Anwendbarkeit in den isovalenten Substituierungen besprochen [31]. F. LEUTWEIN und K. DOERFFEL verwenden mit Erfolg eine gitterenergetische Anschauungsmethode für die Deutung von gewissen Fragen der Isomorphie [32].

E. SZÁDECZKY-KARDOSS stützt sich in den diadochen Substituierungen auf die von ihm eingeführten Verbindungspotentiale. Zwei Verbindungen können dann zusammen kristallisieren, wenn ihre Gitterenergiewerte, genauer gesagt ihre Verbindungspotentiale, ähnlich sind [33, 34].

Eine wesentliche Rolle wird in der Diadochie auch dem Bindungscharakter zugeschrieben (s. z.B. die oben angeführte Definition von H. STRUNZ über die Bedingungen der Diadochie). In der petrographischen und lagerstättenkundlichen Praxis haben wir es mehr mit Ionengittern, seltener mit kovalenten, homöopolaren Atomgittern, ferner mit Molekülgittern und nur untergeordnet mit Metallgittern zu tun. Wie schon oben erwähnt, haben wir uns bei dieser Gelegenheit nur mit den Diadochieverhältnissen der beiden ersten Gittertypen befasst. Die durch schwache VAN DER WAALSSche Kräfte erfolgte Bindungen der Molekülengitter können wir vom Gesichtspunkte der Diadochie aus ausser Acht lassen, weil innerhalb des Moleküls, wie wir das auch schon erwähnt haben, die Atome durch kovalente oder ionare Kräfte (beide infolge der möglichen Resonanz in einer grösseren oder kleineren Reinheit) zusammengehalten werden. Darum nehmen wir an, dass vom Gesichtspunkte der Praxis aus es genügt, wenn wir nur jene starke Bindungen in Betracht ziehen, die in den Atomgruppen selbst erscheinen.

Die Bindung ist sowohl in den heteropolaren Ionengittern wie auch in den homöopolaren Atomgittern bekanntlich nicht ganz rein ionar bzw. kovalent, sondern gemischt. Auf den ionaren Teil der Bindung kann man nach

L. PAULING auf Grund der Differenz der Elektronegativitäten der beiden an der Bindung teilnehmenden Partner bzw. Teilchen $x_A - x_B$ annähernd folgern [35, 36, 37]. In einem stabilen Molekül vertritt nach L. PAULING die Elektronegativität die Elektronanziehung des neutralen Atoms. Je grösser die Differenz der Elektronegativitäten der beiden Partner, die die Bindung bilden, ist, um so grösser ist nach ihm der ionare Teil der Bindung. Der Zusammenhang zwischen der Ionität der Bindung und den Elektronegativitäten der beiden Partner wurde von L. PAULING auch in einer Kurve dargestellt



(Kurve von N.B. Hannay und C.P. Smyth nach A.F. Wells)

Abb. 1.

Abb. 1

[35]. Auf Grund von richtigeren Ausgangswerten hat neuerdings N. B. HANNAY und C. P. SMYTH für den fraglichen Zusammenhang eine andere, etwas abweichende Kurve erhalten [90]. Diese letztere Kurve ist in Abb. 1 dargestellt. Wenn wir nun in Betracht ziehen, dass man in der Praxis bei diadochen Substitutionen höchstens mit einer Elektronegativitätsdifferenz von 2,0, meistens aber nur von weniger als 1, also sozusagen nur mit dem Anfangsteil der Kurve zu rechnen hat und wenn man bedenkt, dass der Zusammenhang zwischen der Differenz der PAULINGschen Elektronegativität und dem ionaren—kovalenten Charakter der Bindung nur annähernd erfüllt ist, kann es unseres Erachtens für die Praxis als genügend gelten, wenn wir die Veränderung des Bindungscharakters in einem linearen Zusammenhang mit der Elektronegativitätsdifferenz behandeln.

Auf die Rolle der Bedeutung der Elektronegativität in der Bildung der Bindung vom Gesichtspunkte der diadochen Substitutionen aus, hat bereits W. S. FYFE [39] hingewiesen. Auch H. RAMBERG befasste sich mit

der Elektronegativität, wobei er die Bedeutung der Elektronegativitätswerte in der chemischen Affinität und in den Bindungstypen gezeigt hat [40]. Auch von J. W. GRUNER wurden die PAULINGschen Elektronegativitäten in seinen Berechnungen für die Energieindizes angewandt [41]. Übrigens wurde sie auch in den Formeln, die wir für einen numerischen Ausdruck der Diadochieneigung der Elemente aufgestellt haben, in Betracht gezogen [7]. Neuerdings behandelte A. E. RINGWOOD [42] die Wichtigkeit der Elektronegativität sowohl in der Diadochie wie auch in der magmatischen Differentiation.

Wir möchten bemerken, dass man neuerdings die Richtigkeit der Prozentzahlen des ionaren Teiles der Bindung, die man auf Grund des PAULINGschen Verfahrens bekommen kann, wie das aus einer anderen Studie von W. S. FYFE hervorgeht [43], anzweifelt, obwohl es anerkannt wird, dass das Verfahren in der richtigen Richtung wertvolle qualitative Angaben liefert. An Stelle der Differenzen der Elektronegativitäten wird nun für die Bestimmung der Grösse des homöopolaren und heteropolaren Teiles der Bindung die räumliche Überdeckung der Elektronenwolken beider an der Bildung teilnehmenden Partner gerechnet und mit dem Mass der Überdeckung der Bindungscharakter bestimmt. Je grösser die Überdeckung, umso grösser ist der kovalente Teil der Bindung. Wir nehmen an, dass die Berücksichtigung des auf diese Weise berechneten Bindungscharakters in der Ausbildung der Diadochieneigung keine unlösliche Aufgabe darstellt, und wir werden später vielleicht noch versuchen, sie zu klären.

Die grosse Bedeutung der Elektronegativität in der Diadochie sehen wir darin, dass man mit ihrer Hilfe nach L. PAULING die ionare Veränderung der Bindung, die während der Substitution eintritt, annähernd bestimmen kann [35, 36, 37, 38]. Die Grösse dieser Veränderung kann auf Grund der $\Delta_x = x_A - x_B$ Elektronegativitätsdifferenz vom substituierten A- und substituierenden B-Partner (Atom, Ion) aus der für diesen Zweck konstruierten PAULINGschen oder aus der HANNAY—SMYTHschen Kurve, von denen die letztere als genauer betrachtet wird, abgelesen werden. Je abweichender die Elektronegativität der beiden an der Substituierung teilnehmenden Partner (Atom, Ion) bzw. ihre Differenz ist, um so ungünstiger ist die Substituierung vom Gesichtspunkte der Bindung aus betrachtet. Das in einer gewissen Formel ausgedrückte Verhältnis der beiden Elektronegativitäten, in welchen ihre Differenz enthalten ist, kann den Einfluss derselben für die Diadochieneigung ausdrücken. Wenn wir das Verhältnis der Elektronegativität der beiden Partner, die wir miteinander vergleichen wollen, in Bruchform als einen Quotienten so bilden, dass wir die kleinere Elektronegativität immer für 1 nehmen und in den Nenner stellen und die andere, grössere vorher schon so umändern, dass den für die Bildung der kleineren Elektronegativität als 1 nötigen Wert sinngemäss dazu addieren oder davon subtrahieren und den so gewonnenen E_{rn} Wert in den Zähler stellen, dann können wir für

jedes auf diese Weise vom Gesichtspunkte der Diadochieneigung aus untersuchte Elementenpaar die ionare Veränderung in der Bindung auf eine einheitliche Grundlage gebracht in Betracht ziehen. Der so berechnete Wert wird mit E_r bezeichnet und als reduzierter *Elektronegativitätsquotient* benannt. $E_r = \frac{E_{rn}}{1}$, d. h. $E_r = E_{rn}$.

Nehmen wir z. B. an, dass K^{1+} von Ag^{1+} substituiert wird. Die Elektronegativität von K ist 0,8, die von Ag aber 1,8. Die Elektronegativitätsdifferenz die die während der Substitution eintretende ionare Charakteränderung misst, ist $1,8 - 0,8 = 1,0$, welcher Wert auf Grund der HANNAY—SMYTHschen Kurve einer Ionitätscharakterverminderung von 20% entspricht. Ebenso gross ist aber die Verminderung auch in dem Fall, wenn z. B. F^{1-} von Cl^{1-} substituiert würde. Die Elektronegativität von F beträgt 4,0, die von Cl 3,0, so dass die Differenz der beiden 1,0 ausmacht. Wenn wir nun im Falle von beiden Paaren die kleinere Elektronegativität für 1 nehmen, die grössere dementsprechend umbilden und aus den so gewonnenen zwei Werten einen Quotienten E_r bilden, würde er im Falle von beiden Paaren denselben numerischen Wert ergeben. Dieser Wert wird übrigens einfach mit dem Wert der ursprünglichen Elektronegativitätsdifferenz +1 gleich sein, d. h. $E_r = x_n - x_k + 1$. Dieser letztere Zusammenhang macht die Berechnung von E_r noch einfacher. Im allgemeinen, wenn mit x_n die grössere und mit x_k die kleinere Elektronegativität, ferner mit D die Differenz zwischen x_k und 1 bezeichnet wird und wenn $x_k < 1$ ist, dann wird $D = 1 - x_k$. Wenn $x_k > 1$ ist, dann ist $D = x_k - 1$, so dass letzten Endes im ersten Fall

$$E_r = \frac{x_n + D}{1,0}$$

und im zweiten

$$E_r = \frac{x_n - D}{1,0}$$

ist. Oder aber aus den ursprünglichen Elektronegativitätsdifferenzen gerechnet erhält man die Formel

$$E_r = (x_n - x_k) + 1.$$

Im Falle der oben angeführten Paare $K^{1+} \leftarrow Ag^{1+}$ und $F^{1-} \leftarrow Cl^{1-}$ erhält man nach der ersten Methode folgendes Ergebnis:

$$E_r = \frac{1,8 + 0,2}{0,8 + 0,2} = 2,0 \quad \text{bzw.} \quad E_r = \frac{4,0 - 2,0}{3,0 - 2,0} = 2,0$$

oder nach der zweiten Formel gerechnet

$$E_r = (1,8 - 0,8) + 1 = 2,0 \quad \text{bzw.} \quad E_r = (4,0 - 3,0) + 1 = 2,0.$$

In meinen früher angegebenen Formeln [7] habe ich nur den Quotienten der *ursprünglichen* Elektronegativitäten in Betracht gezogen. Man erhält aber auf diese Weise keine einwandfreie Grundlage für eine Vergleichung, weil im Falle von Partnern besonders kleiner oder grosser Elektronegativität (z. B. im $\text{Cs}^{1+} \leftarrow \text{Rb}^{1+}$ oder im $\text{F}^{1+} \leftarrow \text{Cl}^{1-}$ Paare) ein gewisser Fehler entsteht. Im Falle eines Substitutionspaares von kleiner Elektronegativität ($\text{Cs}^{1+} \leftarrow \text{Rb}^{1+}$) erhalten wir nämlich einen grösseren, im Falle von grosser Elektronegativität ($\text{F}^{1-} \leftarrow \text{Cl}^{1-}$) einen kleineren Wert als der Wert von E_r , den wir auf oben geschilderte Weise berechnet haben.

Die Ableitung des Wertes E_r kann auch folgendermassen geschehen: x_{K_1} soll die Elektronegativität des Kations K_1 , x_A , die des sich mit ihm verbundenen Anions A und x_{K_2} , die des an die Stelle des Kations K_1 tretenden Kations K_2 bedeuten. Nehmen wir an, dass x_{K_1} und x_{K_2} kleiner als x_A sind und x_{K_1} kleiner ist als x_{K_2} und dass die Substituierung eine isovalente ist. Dieses bedeutet, dass das Anion A unverändert bleibt, so dass die Ionitätsveränderung der Bindung, die sich zwischen den für die Ionität charakteristischen $x_A - x_{K_1}$ und $x_A - x_{K_2}$ zeigt, da x_A gemeinsam ist, durch den Wert $x_{K_2} - x_{K_1}$ gemessen wird. Wenn man diese Differenz zu dem Grundwert 1 addiert, so ist die gewonnene Zahl mit dem weiter oben gerechneten reduzierten Elektronegativitätsquotienten übereinstimmend, weil aus der Formel $E_r = (x_A - x_{K_1}) - (x_A - x_{K_2}) + 1$ der Wert x_A ausfällt, so dass $E_r = x_{K_2} - x_{K_1} + 1$ ist. Es zeigt sich also, dass die Elektronegativität des Anions in der Berechnung nicht unmittelbar notwendig ist. (Das bedeutet aber noch nicht, dass sie in den Substituierungen vollkommen weggelassen werden kann, da in der Beurteilung der Art der in der Substituierung zu verwendenden Radien — Ion- oder Atomradien — die Elektronegativitätsdifferenz Anion — Kation uns behilflich ist. Eine kleinere Elektronegativitätsdifferenz weist auf eine kovalentere, eine grössere auf eine mehr ionare ursprüngliche Bindung hin.)

Nach dem gezeigten Rechnungsverfahren wird der Einfluss der Elektronegativitätsdifferenzen Δ_x als Glieder der Zahlenreihe 1, 2, 3, 4 usw. in die Rechnung eingetragen. ($\Delta_x = 0, 1, 2, 3$ usw., während die entsprechenden E_r der Reihe nach 1, 2, 3, 4 usw. betragen.) Die Glieder der Zahlenreihe 1, 2, 3, 4 usw. wurden zur Berechnung der Formel darum gewählt, weil diese Zahlenreihe die einfachste Form besitzt. Neuere erfahrungsmässige Resultate können diese Zahlenreihe modifizieren, unserer Auffassung nach aber werden sie in den Substituierungen — infolge der vom Gesichtspunkte der Praxis aus in Betracht zu ziehenden, *im allgemeinen nicht zu grossen* Elektronegativitätsdifferenzen — dieselben kaum wesentlich beeinflussen.

Im Sinne des oben gesagten können wir feststellen, dass in der Substituierbarkeit der Elemente die Volumenverhältnisse und der Bindungscharakter eine grundlegende Rolle spielen, so dass von den in der Diadochie einen

Einfluss ausübenden Faktoren vom statischen Gesichtspunkte aus in erster Linie diese beiden in Betracht gezogen werden müssen. Wenn wir also die Wahrscheinlichkeit der Diadochieneigung numerisch angeben wollen, dann müssen in der dazu dienenden Formel die Grössen- und Bindungsverhältnisse der in der Substituierung eine Rolle spielenden Teilchen (Ionen, Atome) mit entsprechenden numerischen Werten enthalten sein. Wie bereits erwähnt, glauben wir, dass der von den Radien der beiden Partner zu berechnende Volumenquotient R für einen numerischen Ausdruck der Grössenverhältnisse geeignet sein kann, während das Bindungsverhältnis durch die E_r bzw. E_{nr} Werte, die wir nach den obigen aus den Elektronegativitäten der zwei Partner gebildet haben, entsprechenderweise charakterisiert werden kann. Da wir es aber nicht genau wissen, wie gross in der Ausbildung der Diadochieneigung der Einfluss des Verhältnisses von den Volumina und wie gross das der reduzierten Elektronegativitäten ist, verfahren wir einfach so, dass wir die beiden Quotienten miteinander multiplizieren und der so gewonnene Wert H_E wird als *Wahrscheinlichkeitscharakteristik* der Diadochieneigung angenommen. Also im Falle der einfachsten monomeren Diadochie $1A \leftarrow 1B$ wird

$$H_E = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot \frac{E_{nr}}{1} = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot (x_n - x_k + 1) = R \cdot E_r$$

wo r_n den Radius des kleineren, r_k den des grösseren Teilchens (Ions bzw. Atoms), x_n die grössere, x_k die kleinere und E_{nr} die grössere für die kleinere als für Einheit reduzierte Elektronegativität und R den Volumenquotient bedeutet. E_{nr} ist übrigens, wie wir schon gesehen haben, gleich E_r . Warum wir in der Formel für H_E mit dem Volumenquotienten und nicht mit dem Radienquotienten rechnen, kann damit erklärt werden, dass nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen die auf die Diadochie einen Einfluss ausübende Wirkung des Quotienten der Volumina sowie des Quotienten der reduzierten Elektronegativitäten als annähernd gleich betrachtet werden kann. Empirisch kann diese Annahme dadurch bestätigt werden, dass wir die Diadochie von solchen Ionenpaaren untersuchen, in denen entweder der Quotient der Volumina oder aber der der reduzierten Elektronegativitäten gleich 1 oder aber annähernd 1 ist, so dass in der Diadochie von diesen Ionenpaaren praktisch nur die Wirkung des einen Verhältnisses zur Geltung kommt. Wenn aber diese Untersuchungen zu den Resultat führen, dass im Falle extremster Substituierbarkeit die sich mit abweichendem Einfluss ausbildenden Werte H_E im allgemeinen miteinander annähernd übereinstimmen, so kann auch ihr Einfluss annähernd gleich werden, so dass die Bildung des Wertes H_E als Multiplikat praktisch als genügend erklärt werden kann. Auch in der Beurteilung der Elektronegativitäten muss man aber beachten, dass sie bekanntlich nicht etwa wie Elementenkonstanten aufgefasst werden können und auch die angegebenen sind nicht als streng exakt anzusehen, um so mehr

als sie ausserdem in gewissen Masse in den verschiedenen Bindungen von den angegebenen Werten abweichen können [44, 39]. Man kann aber nicht ableugnen, dass sie doch Orientierungswerte darstellen. In der Beurteilung der Ionität der Bindungen hat noch in letzterer Zeit sowohl L. PAULING [37] wie auch A. F. WELLS [38] die PAULINGschen Elektronegativitäten angewandt. Für diesen Zweck werden sie auch von K. DOERFFEL empfohlen. [31] Die erwähnten Verhältnisse, ähnlich den bekannten Abweichungen der Ionenradien beeinflussen aber nicht die Richtigkeit unserer Gedankengänge und die der auf diese gebaute Formel für H_E . Höchstens werden sich nur die daraus berechneten Werte im gewissen Grade ändern, wenn einmal die Grössen der Ionenradien bzw. der Elektronegativitäten genauer bekannt werden.

Bei normaler Temperatur findet bekanntlich keine bedeutende Substituierung $\text{Na}^{1+} \leftarrow \text{K}^{1+}$ statt, während sie bei magmatischer Temperatur, in der die Substituierbarkeitstoleranz viel grösser ist, vor sich gehen kann. (Es wäre natürlich günstiger, die Ionenradien—entsprechend der jeweiligen Temperatur und dem Druck, wenn wir solche zuverlässigen Werte hätten —, an Stelle der bei normaler Temperatur und normalem Druck bestimmten Werte, in Betracht zu ziehen.) Die Elektronegativität vom Natrium beträgt 0,9 und die des Kaliums 0,8, so dass also beide Werte annähernd gleich sind. Die Ionenradien sind nach WYCKOFF: $r_{\text{Na}^{1+}} = 1,00 \text{ \AA}$, $r_{\text{K}^{1+}} = 1,33 \text{ \AA}$, während sie nach GOLDSCHMIDT: $r_{\text{Na}^{1+}} = 0,98 \text{ \AA}$, $r_{\text{K}^{1+}} = 1,33 \text{ \AA}$ betragen. Wenn wir nun den Wert R bzw. den Index H_E berechnen, wird auf der Ionenradien nach WYCKOFF $R = 2,4$ und $H_E = 2,6$ betragen und auf Grund der GOLDSCHMIDTschen Angaben 2,5 bzw. 2,7 ausmachen. Dieser R - bzw. H_E -Wert kann aller Wahrscheinlichkeit nach bereits für eine ziemlich extreme Substitution gehalten werden, da wir bei normaler Temperatur kaum von einer bedeutenderen Natrium—Kalium-Diadochie sprechen können.

Von den Ionenradienreihen der verschiedenen Autoren geben wir den empirisch gewonnenen den Vorgang vor denen, die theoretisch berechnet worden sind. Als solche gelten die Angaben von WYCKOFF und GOLDSCHMIDT. Weiter unten werden wir in mehreren Fällen aber auch mit beiden Angaben die H_E -Werte berechnen, um zu zeigen, welche Differenzen in denselben die Abweichungen in den Werten der Radien verursachen.

Zusammenstellungen von Ionenradien findet man z. B. in den Tabellen der Arbeiten 47, 31 (Radien von WYCKOFF) 45, 55 (Radien von GOLDSCHMIDT).¹ In der Tabelle I sehen wir weiter die Elektronegativitäten zusammengestellt nach L. PAULING (35), nach M. HAÏSSINSKY (44) und nach W. S. FYFE (39).

Die $\text{K}^{1+} \leftarrow \text{Na}^{1+}$ -Diadochie kann z. B. im Paar KCl — NaCl untersucht werden. Bezüglich der isomorphen Mischbarkeit von KCl und NaCl sind

¹ Die Ionenradienwerte anderer Forscher (L. H. AHRENS, L. PAULING, K. STOCKAR, W. H. ZACHARIASEN) findet man z. B. in den Tabellen von LANDOLT—BÖRNSTEIN [88].

mehrere Untersuchungen durchgeführt. (Die Resultate sind zusammengefasst in [46] zu sehen.) Bei einer Temperatur von über 660° ist eine vollkommene Mischung möglich, um 500° C ist aber bereits eine Entmischung zu beobachten; in der erstarrenden NaCl—KCl-Schmelze kann aber während der Abkühlung bei einer Temperatur von 60° C, wie E. JÄNECKE zeigte [48], noch Mischkristalle mit 0—5 bzw. 95—100 Mol % KCl-Gehalt bestehen. Nach den Untersuchungen von R. J. HAVIGHURST, E. MACK jr. und F. C. BLAKE [49] können die sich aus einer Schmelze ausscheidenden und langsam abkühlenden NaCl- und KCl-Kristalle von anderen Komponenten einige Prozente enthalten, während nach den Röntgenuntersuchungen von E. B. THOMAS und L. J. WOOD [50] NaCl und KCl, wenn sie aus einer auf die Zimmertemperatur plötzlich abgekühlte NaCl—KCl-Schmelze entstanden sind, sind bei dieser Temperatur ineinander vollkommen unlösbar. B. GOSSNER [51] hat das spezifische Gewicht von NaCl- und KCl-Kristallen, die bei Zimmertemperatur aus einer wässrigen Lösung ausgeschieden waren, bestimmt und daraus ein Fehlen der Isomorphie gefolgert. Nach den ultramikroskopischen Untersuchungen von W. EITEL [52] aber erwies sich ein KCl-Kristall, der 0,20% NaCl enthielt, als vollkommen homogen, während in einem Kristall mit 0,39% NaCl die Spuren einer Entmischung bereits zu erkennen waren. Auf Grund ihrer Röntgenanalysen nehmen T. BARTH und G. LUNDE [53] an, dass die NaCl-Kristalle, die sich aus auch KCl enthaltender wässriger Lösung von NaCl bei 100° C ausgeschieden haben, in einer kleinen Menge auch KCl enthalten können, die sich aber im Laufe der Abkühlung entmischen.

Auf Grund dieser Untersuchungen können wir aber sagen, dass eine *sehr schwache* Diadochie auch bei einer niedrigeren Temperatur als wahrscheinlich angenommen werden kann. Darauf kann vielleicht auch die richtende Nahwirkung hinweisen, die sich bei normaler Temperatur im parallelen Zusammenwachsen von NaCl und KCl-Kristallen offenbart [54].

Die Ionen Ca^{2+} und Ba^{2+} stehen einander bezüglich der Elektronegativität verhältnismässig noch nahe, weisen aber in der Grösse ihrer Ionenradien eine grosse Abweichung auf. (Die Ionenradien nach WYCKOFF sind $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,38 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,05 \text{ \AA}$ und die Elektronegativitäten $x_{\text{Ba}} = 0,85$, $x_{\text{Ca}} = 1,0$). Das Ba^{2+} -Ion wird schon für viel zu gross gehalten, um das Ca^{2+} -Ion in Mineralstrukturen substituieren zu können [55]. Trotzdem ist in den Ca-Mineralien im allgemeinen eine geringe, manchmal sogar auch etwas mehr Ba vorhanden, offenbar ein Zeichen dafür, dass eine gewisse schwache Substitution doch stattfinden kann.

Einen Beweis dafür können übrigens die Bariumkalzite und die Bariumaragonite (Alstonite) bringen [13] und auch im Baryt können mehrere Prozente von CaSO_4 vorhanden sein. Im Zusammenhange mit den thermischen Untersuchungen des Kalziumsulfat-Bariumsulfat-Systems schreibt W. GRAHMANN [56], dass der auch sonst nicht hohe CaSO_4 -Gehalt in den natürlichen

strontiumfreien Baryten innerhalb der bei seinen Mischungsexperimenten gefundenen Grenze liegt. In zwei strontiumfreien Baryten (von Kertsch und Kladno) beträgt der CaSO_4 -Gehalt 1,7 bzw. 2,2%. In strontiumhaltigen Baryten kann aber die Menge von CaSO_4 sogar 6,3% erreichen. (Baryt von Shohasia, New York mit 7,3% SrSO_4 -Gehalt.)

L. R. WAGER und R. L. MITCHELL [57] geben von einem späten Apatit des Fayalithferrogabbro der Skaergaard-Intrusion 30 g/t Barium an, das hier offenbar das Kalzium vertritt. Im Plagioklas desselben Gesteins kommt dagegen schon 600 g/t Barium vor (übrigens auch die anderen untersuchten Plagioklase enthalten ziemlich viel Barium), das hier aber ihrer Auffassung nach das K^{1+} vertritt, weil der Bariumgehalt in den Plagioklasen mit dem K-Gehalt parallel geht. Eine sehr schwache $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Ba}^{2+}$ Diadochie im Apatit kann doch festgestellt werden.

Auch nach V. M. GOLDSCHMIDT befindet sich Ba im Apatit und zwar in den älteren Kristallen der Gabbroidmagmen um 10–100 g/t und mehr, noch viel mehr aber in den pneumatolytischen und hydrothermalen Apatiten [58].

Auf Grund der obigen Ausführungen kann die Folgerung gezogen werden, dass die Diadochie $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Ba}^{2+}$, wenn auch zwar schwach, aber doch vorhanden ist. Die Ionenradien nach WYCKOFF sind $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,05$, $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,38 \text{ \AA}$, so dass die prozentuelle Abweichung zwischen den beiden Radien 31% ausmacht. Barit ist ein Mineral, das im allgemeinen bei einer niedrigeren Temperatur entsteht, die Lehre also, die wir daraus betreffs der Diadochie ziehen können, zeigt, dass bei einer kleinen Abweichung in der Elektronegativität unter solchen Umständen auch im Falle einer Radiusabweichung von etwa 30% eine schwache Diadochie noch möglich ist.

Die Elektronegativitäten $x_{\text{Ba}} = 0,85$ und $x_{\text{Ca}} = 1,0$ weisen also Werte auf, die einander nahe stehen. Wenn man den Volumenquotienten R auf Grund der Ionenradien nach WYCKOFF, ferner den Index H_E berechnet, erhält man für den ersteren Fall 2,3 und für den letzteren 2,6. D. h., dass wir im Falle von solchen Werten noch mit einer schwachen Diadochie rechnen können. (Wenn wir die Berechnungen auf Grund der Angaben von GOLDSCHMIDT über die Ionenradien durchführen, erhalten wir für die beiden Werte: 2,5 und 2,8.)

Das Ionenpaar $\text{Na}^{1+} - \text{Ag}^{1+}$ besitzt annähernd gleiche Ionenradien bzw. Ionvolumina; es zeigt sich aber eine grosse Abweichung in ihrer Elektronegativität. Die $\text{Na}^{1+} \leftarrow \text{Ag}^{1+}$ -Diadochie ist im Chlorid und Chlorat bekannt. Die Ionenradien nach WYCKOFF sind $r_{\text{Na}^{1+}} = 1,00 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Ag}^{1+}} = 0,97 \text{ \AA}$. Wenn man nun die Elektronegativität 0,9 von Na und 1,8 von Ag in Betracht zieht, beträgt der errechnete Wert für E_r 1,9 und für H_E 2,1.

B. H. BROOMÉ [59] hat aus einer $\text{AgCl} - \text{NaCl}$ -Schmelze stammende Mischkristalle untersucht und dabei gefunden, dass das mit einem Tempe-

rieren behandelte und 25 Mol% Na enthaltende Kristall ein homogenes Gitter von AgCl-Typus ergeben hat. Auch M. L. BLANC und J. QUENSTÄDT [60] haben aus einer Schmelze von NaCl—AgCl beim Abkühlen Mischkristalle gewonnen.

H. RAMMELSBURG hat bereits NaClO₃—AgClO₃-Mischkristalle hergestellt. Auch O. LEHMANN [61] ist es gelungen, aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung von AgClO₃, die auch ein wenig NaClO₃ enthielt, Mischkristalle zu gewinnen, also eine Diadochie gewissen Grades besteht bei dieser Temperatur. Mit KClO₃ hat er beobachtet, dass die sich ausscheidenden, an Silber reicheren Kristalle manchmal bis zur Undurchsichtigkeit trübe waren und unvollkommene Formen aufwiesen. Bei Lösung dieser Kristalle blieb ein Pulver zurück, das sich etwas schwerer gelöst hat und offenbar aus dem an Kalium reicheren Teilchen, die die Trübung verursacht haben, bestanden hat. Aus diesen Erscheinungen wird man aber wohl schon unseres Erachtens darauf folgern können, dass die »Mischkristalle« von AgClO₃—KClO₃ schon kaum homogen sind, so dass in diesem Falle man kaum noch von einer K¹⁺ ← Ag¹⁺-Diadochie sprechen kann.

Aus der Literatur ist die Annahme einer Diadochie K¹⁺ ← Au¹⁺ von einem gewissen Grade anzunehmen, zumindest bei magmatischer Temperatur. Die Ionenradien sind hier annähernd gleich. Sowohl Verfasser [3] wie auch C. J. SULLIVAN [4] hat mit dieser Möglichkeit gerechnet. Die Ionenradien nach WYCKOFF sind $r_{K^{1+}} = 1,33 \text{ \AA}$, $r_{Au^{1+}} = 1,37 \text{ \AA}$, die Elektronegativität vom K ist 0,8 die vom Au ist 2,3, auf Grund dieser Angaben ergibt sich für $E_r = 2,5$ und für H_E ein Wert von 2,7 (E. SCHIEBOLD [89] hält allerdings für unwahrscheinlich den Eintritt von Au in die Feldspatstruktur, also in den Kalifeldspat.)

Eine gewisse weitere Orientierung kann noch durch die Berücksichtigung der Substituierbarkeitsverhältnisse von solchen Ionenpaaren gewonnen werden, bei denen sowohl die Differenz der Ionenvolumina wie auch die der Elektronegativitäten gleichzeitig ziemlich gross sind. Der Index H_E , den man auf Grund solcher Ionenpaaren berechnen kann, ist aller Wahrscheinlichkeit nach wieder als ein sich den Grenzwert nähernder Wert anzusehen. Ein solches Ionenpaar stellen Ba²⁺—Hg²⁺ und Ba²⁺—Pb²⁺, ferner Ca²⁺—Pb²⁺ dar. Nach A. A. SAUKOW [15] kann das Hg, das eine grosse Elektronegativität (1,9) besitzt, in die Barytstruktur eintreten, indem im Baryt der Quecksilbergehalt einige Tausendstel, manchmal sogar einige Hundertstel Prozente erreichen kann. Eine beschränkte Baryum—Quecksilber-Diadochie wird nach ihm nicht allein durch Analysen des Baryts sondern auch durch das Kristallisieren des Baryts, aus quecksilberhaltigen Lösungen bewiesen. Der $r_{Hg^{2+}}$ -Wert beträgt nach GOLDSCHMIDT 1,12 Å. Dieser Wert unterscheidet sich ausserordentlich von der Angabe von WYCKOFF (aus dem HgF₂, das vermutlich eine stärkere ionische Bindung besitzt, kann allerdings ein der GOLD-

SCHMIDT'schen Angabe ähnlicher Wert berechnet werden, s. S. 57 in 19). Der Wert von $r_{\text{Ba}^{2+}}$ beträgt (WYCKOFF'scher Ionenradius) 1,38 Å, $x_{\text{Hg}^{2+}}$ ist 1,9 und 0,85. Die Abweichung unter den Ionenradien beträgt (auf Ba^{2+} gerechnet) 19% und die der Elektronegativitäten 1,05. Der berechnete E_r -Wert beträgt 2,1 und H_E 3,8 und eine sehr schwache Diadochie ist immer noch zu beobachten. Wir denken aber, dass ein so hoher und schon mit einer sehr schwachen Diadochie verbundener Wert bereits nur als ein Ausnahmefall betrachtet werden kann.

Ein Baryt mit Bleigehalt ist der Anglesobaryt (Hokutolith). H. STRUNTZ [13] zeigt den Bleigehalt in der isomorphen Vertretung des Bariums an, indem er dafür die Formel $(\text{Ba}, \text{Pb}) \text{SO}_4$ angibt. In diesem Fall dürfen wir also mit der Diadochie von $\text{Ba}^{2+} \leftarrow \text{Pb}^{2+}$ rechnen. J. OKAMOTO [62] fand in einem Mineral, das sich aus dem Wasser der Therme von Hokutoi (Taiwan) als eine Quellenablagerung ausgeschieden hat, 2,96%, R. ŌHASHI [62] in einem Mineral, das sich ebenfalls als Quellenablagerung der Therme von Shibukoro (Akita-Präfektur) gebildet hat, 4,67% und in einem Mineral ähnlichen Ursprungs von Akawi 17,78% PbO-Gehalt. Die Ionenradiendifferenz ist hier zwar nicht so gross wie im Falle des Barytokalzits, beträgt aber immer noch mehr als 15%, welcher Wert als gewöhnlicher Grenzwert der Substituierbarkeit angesehen wird, indem er auf Ba^{2+} gerechnet etwa 17% ausmacht (Ionenradien nach WYCKOFF: $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,38$ Å, $r_{\text{Pb}^{2+}} = 1,18$ Å), dagegen ist aber die Differenz in der Elektronegativität ziemlich bedeutend, indem $x_{\text{Ba}^{2+}}$ 0,85, $x_{\text{Pb}^{2+}}$ 1,6 und so die Differenz 0,75 ausmacht. Der aus diesen Werten gerechnete Volumenquotient R ist 1,6, $E_r = 1,75$ und $H_E = 2,8$. Eine gewisse Substituierbarkeit kann also bei einem solchen Wert noch als wahrscheinlich angesehen werden.

W. SIEGL [63] hat nachgewiesen, dass Tarnowitzit, das Bleiaragonit ein Glied der Isomorphreihe Aragonit—Cerussit mit 3% PbCO_3 -Gehalt ist und kommt zu dem Resultat, dass die Substituierbarkeit $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Pb}^{2+}$ durch die isomorphe Mischung der Endglieder nur in einem kleinen Umfang möglich ist.

H. O'DANIEL [64] hat ausser dem Tarnowitzit auch einige künstliche anorganische Verbindungen untersucht und beobachtet, dass die Ca-Kristalle im Falle einer entsprechenden Pb-Ionenkonzentration in einem beschränkten Masse zur Pb-Aufnahme fähig sind, während umgekehrt der Vorgang nicht stattfindet, obwohl in natürlichen Bleimineralien eine gegenseitige isomorphe Vertretung vorkommt.

Über Tarnowitzit äussert er die Meinung, dass er ein solches Blei—Kalzium-Schichtkristall darstellt, in welchem sich an Blei ärmere und reichere Schichten abwechseln. Die Schichten bestehen aus einem wirklich homogenen und isomorph zusammengesetzten Mischmaterial mit veränderlichem Bleigehalt.

L. R. WAGER und R. L. MITCHELL [57] haben auf spektroskopischem Wege in einem späten Apatit der Skaergaard-Intrusion 10 g/t Blei nach-

gewiesen. Der Bleigehalt betrug in allen anderen übrigen untersuchten Mineralien $< 10 \text{ g/t}$; 10 g/t war die Empfindlichkeitsgrenze und im Magma haben die beiden Forscher keinen Bleigehalt angegeben, so dass darin auch schon ursprünglich recht wenig Blei gewesen sein dürfte. Darauf weist übrigens auch die Tatsache hin, dass das Blei auch in den sonstigen untersuchten Mineralien fehlte oder in ihnen höchstens nur sehr schwach (unter 10 g/t) angereichert sein dürfte. Auf Grund dieser Angaben kann man auf eine schwache Seihung schliessen.

Nach diesen Angaben ist also die $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ -Diadochie, wenn auch nicht besonders gut, doch vorhanden. Die Ionenradien nach WYCKOFF: $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,05$ und $r_{\text{Pb}^{2+}} = 1,18 \text{ \AA}$. Die prozentuelle Abweichung der Ionenradien beträgt (auf Ca^{2+} bezogen) $12\text{--}13\%$, die Elektronegativitäten sind $x_{\text{Ca}} = 1,0$ und $x_{\text{Pb}} = 1,6$. Obwohl die Ionenradienabweichung auch hier schon, wie auch die Elektronegativitätsabweichung (0,6) ziemlich gross ist, besteht doch eine Diadochie, die praktisch beachtet werden muss. Wenn wir den Wert E_r sowie den Index H_E berechnen, erhalten wir 1,6 bzw. 2,3. Im Falle eines solchen Wertes vom Index H_E ist also eine Substituierbarkeit noch vorhanden.

Obwohl von den angeführten Beispielen manche mit besonders günstigen Umständen verbunden sind, glauben wir doch annehmen zu müssen, dass wir im Falle gleicher Elektronegativitäten die praktische Grenze vom R und im Falle von gleichen Ionen- (oder Atom-) Volumina die von E_r um den Wert von $2,4\text{--}2,5$ vermuten dürfen. Die praktische Grenze von H_E -Wert können wir aber etwas grösser annehmen, weil, wie es scheint, der R und E_r in gemeinsamer Wirkung dieses zulassen. (Als Beispiele s. den mit WYCKOFFschen Ionenradien berechneten H_E -Wert von 2,6 bzw. mit den GOLDSCHMIDT-schen Ionenradien errechneten Wert von 2,7 der Substituierung $\text{Na}^{1+} \leftarrow \text{K}^{1+}$ oder den durch die WYCKOFFschen Ionenradien berechneten H_E -Wert 2,6 bzw. mit den GOLDSCHMIDT-schen Ionenradien gewonnenen 2,8 von dem Paar $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Ba}^{2+}$. (In der Bestimmung des Grenzwertes von H_E ist auch noch die Tatsache in Betracht zu ziehen, dass die Radien (Volumina) oder die Elektronegativitäten der verglichenen Ionpaare nicht vollkommen gleich waren, so dass ihre Wirkung nicht ganz klar abgeschätzt werden konnte. Die Abweichung, obwohl sie nur klein war, hat doch auf den Wert von H_E einen Einfluss ausgeübt und zwar in dem Sinne, dass er dadurch etwas höher wurde. Es scheint in der Praxis entsprechend zu sein, wenn wir als Grenzwert von H_E und so auch also der der Diadochie 3,0 wählen (in Anbetracht der Substituierung bei höherer Temperatur).

Es ist natürlich kaum zu erwarten, dass der Einfluss auf die Diadochie-neigung, d. h. auf die gegenseitige Substituierbarkeit im Falle eines gleichen Wertes der Ionvolumenquotienten R und des Quotienten E_r der reduzierten Elektronegativitäten genau derselbe wird, soviel kann man aber auf Grund der obigen Berechnungen doch feststellen, dass die Wirkung der beiden Werte

als ziemlich übereinstimmend anzunehmen ist. Es lässt sich also mit einer ziemlich grossen Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Quotienten der Ionvolumina und der reduzierten Elektronegativitäten in dem Produkt H_E , das die Diadochieneigung ausdrückt, mit einem beinahe gleichen Einfluss eine Rolle spielen können.

Wenn man aber anstatt der Volumina die Radien zu den Berechnungen verwenden würde, dann würde das Produkt, das man beim Multiplizieren der Quotienten der Ionenradien mit den Quotienten der reduzierten Elektronegativitäten erhält, nicht zu den vom praktischen Gesichtspunkte aus brauchbaren Substituierbarkeitindizes führen, was z. B. im NaCl—AgCl-Paar auf Grund der bekannten Diadochie $\text{Na}^{1+} \leftarrow \text{Ag}^{1+}$ erklärt werden kann. Der Quotient der reduzierten Elektronegativitäten E_r beträgt 1,9, welchem Wert ein aus einer 90%-igen Radiusabweichung zu berechnender Radiusquotient entsprechen würde. Auf Grund der Erfahrungen kann im Falle einer so grossen Radienabweichung aber keine Rede von einer Substitution sein, während ein Volumenquotient von 1,9 nur auf eine Radienabweichung von 24% hinweist.

Wenn man an der Stelle der Radien mit den Volumina rechnet, wird natürlich der allfällige Fehler der Ionenradien gesteigert in den H_E -Wert eingetragen. Diesen evtl. Fehler mussten wir aber in Kauf nehmen, denn, wie wir gesehen haben, ist der Einfluss der Elektronegativitäten mit der Wirkung der Volumenveränderungen und nicht mit der der Radienveränderungen ungefähr gleich gross.

Die Koordination muss in der Berechnung des Indexes H_E praktisch nicht in Betracht gezogen werden. Es ist bekannt (z. B. 45 oder 15), dass die Ionenradien von Sechserkoordination in Achterkoordination praktisch um 3% und in Zwölferkoordination um 12 % sich erhöhen, während sie in Viererkoordination sich um 6% vermindern. Da uns nicht die absolute Grösse der Ionenradien sondern nur der Quotient der mit ihnen berechneten Volumina angeht, ist es praktisch gleichgültig, von welcher Koordination die Radien, mit denen die Berechnungen durchgeführt werden, sind, weil die proportionale Veränderung der Ionenradien den Volumenquotienten nicht verändert. Die einzige Bedingung ist nur die, dass man Radienwerte von gleicher Koordination anwendet. Unsere Berechnungen sind im allgemeinen mit den Ionenradienwerten von Sechserkoordination durchgeführt worden.

Die Werte der Ionenradien werden mit einer Genauigkeit von einem Hundertstel und die der Elektronegativitäten aber mit einem Zehntel angegeben. Uns scheint es genügend zu sein, unsere Indizes bis zu einem Zehntel zu berechnen. Wir möchten aber hier erwähnen, dass wir die in dieser Arbeit befindlichen Indizes einstweilen noch mit mehr als einem Zehntel berechnet haben, die so erhaltenen Werte wurden aber zu einem Zehntel abgerundet angegeben.

Nun möchten wir die Anwendung des Index H_E zuerst im Falle einer isovalenten Kation- und dann in dem einer Anionsubstituierung zeigen.

In den Gesteinen spielen in der Spurenelemententarnung im allgemeinen die Kationen K^{1+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} eine grosse Rolle. Wir haben die Substituierbarkeit von allen fünf Kationen mit zahlreichen isovalenten Kationen berechnet und zwar, um von der auf den Index H_E ausgeübten Wirkung der etwas abweichenden Ionenradienwerte der verschiedenen Autoren auch ein gewisses Bild zu zeigen, gleichzeitig auf Grund der GOLDSCHMIDTSchen wie auch auf dem der WYCKOFFSchen empirischen Ionenradien. In der *Tabelle 1*

Tabelle 1

$K^{1+} \leftarrow R^{1+}$			$Ca^{2+} \leftarrow R^{2+}$			$Fe^{2+} \leftarrow R^{2+}$			$Fe^{3+} \leftarrow R^{3+}$			$Al^{3+} \leftarrow R^{3+}$		
R^{1+}	H_{EW}	H_{EG}	R^{2+}	H_{EW}	H_{EG}	R^{2+}	H_{EW}	H_{EG}	R^{3+}	H_{EW}	H_{EG}	R^{3+}	H_{EW}	H_{EG}
K^{1+}	1,0	1,0	Ca^{2+}	1,0	1,0	Fe^{2+}	1,0	1,0	Fe^{3+}	1,0	1,0	Al^{3+}	1,0	1,0
Rb^{1+}	1,5	1,4	Yb^{2+}	1,3	1,3	Co^{2+}	1,1	1,1	Co^{3+}	1,1	1,1	Ga^{3+}	1,8	1,4
Cs^{1+}	2,3	2,1	Sr^{2+}	1,4	1,7	Zn^{2+}	1,3	1,2	As^{3+}	1,3	1,3	Mn^{3+}	2,1	1,9
Tl^{1+}	2,4	2,4	Eu^{2+}	1,8	1,8	Ni^{2+}	1,3	1,3	Ga^{3+}	1,3	1,5	Fe^{3+}	2,4	2,1
Na^{1+}	2,6	2,7	Cd^{2+}	1,8	1,6	Mn^{2+}	1,4	1,6	Cr^{3+}	1,4	1,4	Cr^{3+}	2,3	1,6
Au^{1+}	2,7	2,7	Pb^{2+}	2,3	3,1	Cu^{2+}	1,5	1,4	Ti^{3+}	1,5	1,4	Ti^{3+}	2,6	1,7
Cu^{1+}	5,0	5,3	Ba^{2+}	2,6	2,8	Mg^{2+}	1,8	1,7	Mn^{3+}	1,5	1,5	V^{3+}	2,9	1,7
Ag^{1+}	5,2	3,3	Mn^{2+}	2,8	2,2	Cd^{2+}	2,2	2,2	Rh^{3+}	1,8	1,4	As^{3+}	3,0	2,7
Li^{1+}	8,2	5,9	Zn^{2+}	3,0	3,1	Hg^{2+}	2,2	3,1	V^{3+}	2,0	1,6	Rh^{3+}	4,1	2,7
			Mg^{2+}	3,3	3,0	Pb^{2+}	3,4	4,2	Al^{3+}	2,4	2,1	Sc^{3+}	4,1	3,7
			Fe^{2+}	3,7	3,4	Ca^{2+}	3,7	3,4	Sb^{3+}	2,4	2,4			
			Cu^{2+}	4,0	4,2	Sr^{2+}	5,3	5,9	Sc^{3+}	2,9	2,9			
			Co^{2+}	4,1	3,7	Ba^{2+}	9,2	9,2	In^{3+}	3,4	3,1			
			Ni^{2+}	4,9	4,3									
			Hg^{2+}	7,7	2,2									

geben wir die Substituierungen $K^{1+} \leftarrow R^{1+}$, $Ca^{2+} \leftarrow R^{2+}$, $Fe^{2+} \leftarrow R^{2+}$, $Fe^{3+} \leftarrow R^{3+}$, $Al^{3+} \leftarrow R^{3+}$ an, wo R^{1+} , R^{2+} und R^{3+} die substituierenden isovalenten Kationen bedeuten. Die Werte, die wir auf Grund der WYCKOFFSchen Ionenradien berechnet haben, befinden sich in der Kolonne H_{EW} , während die Werte, die wir mit den GOLDSCHMIDTSchen Ionenradien erhalten haben, sich in der mit H_{EG} bezeichneten Kolonne befinden.

Wenn man die Kolonnen überblickt, ist zu sehen, dass sie alle die aus der Literatur bekannten Substituierungen (s. z. B. 55) im allgemeinen gut angeben. Grössere Abweichungen beobachtet man nur in den Fällen, wo die relativen Abweichungen der angegebenen Radien ausnahmsweise zu gross sind, wie z. B. in der Substitution $Al^{3+} \leftarrow V^{3+}$ (die GOLDSCHMIDTSchen Radien

sind: $r_{Al^{3+}} = 0,57 \text{ \AA}$, $r_{V^{3+}} = 0,65 \text{ \AA}$, die WYCKOFFschen aber: $r_{Al^{3+}} = 0,55 \text{ \AA}$, $r_{V^{3+}} = 0,75 \text{ \AA}$). Für K^{1+} ist die Substituierbarkeitsgrenze zwischen Au^{1+} und Ag^{1+} , für Ca^{2+} in der Gegend von Mg^{2+} und Zn^{2+} , für Fe^{2+} um Hg^{2+} bzw. vor dem Ca^{2+} , für Fe^{3+} in der Gegend von Sc^{3+} und In^{3+} und für Al^{3+} in der Gegend von As^{3+} als wahrscheinlich anzunehmen.

Für die isovalente Anionsubstitution geben wir in der Tabelle 2 die $O^{2-} \leftarrow A^{2-}$ Reihe an, wo A^{2-} zweiwertige negative Ionen bedeutet. Die Substituierbarkeitsindizes wurden sowohl mit den GOLDSCHMIDTSchen wie auch mit den WYCKOFFschen Ionenradien berechnet. Die ersteren werden in der mit H_{EG} , die letzteren in der mit H_{EW} bezeichneten Kolonne angegeben.

Tabelle 2

 $O^{2-} \leftarrow A^{2-}$

A^{2-}	H_{EG}	H_{EW}
O^{2-}	1,0	1,0
S^{2-}	4,6	4,9
Se^{2-}	6,7	6,4
Te^{2-}	9,8	9,3

Wie es aus der Tabelle zu ersehen ist, kann eine Substituierbarkeit mit keinem A^{2-} -Anion wahrscheinlich gemacht werden, was übrigens auch durch die Erfahrung bewiesen wird.

Als ein konkretes Beispiel für eine isovalente Anionsubstituierung geben wir die von $Cl^{1-} \leftarrow Br^{1-}$ im $Ag(Cl, Br)$, d. h. im Chlorbromargyrit an. (Die Rechnungen haben wir sowohl mit den WYCKOFFschen wie auch mit den GOLDSCHMIDTSchen Ionenradien durchgeführt.)

$$H_{EW} = 1,5 \quad \text{und} \quad H_{EG} = 1,5,$$

so dass auf Grund der Indizes eine gute Substituierbarkeit wahrscheinlich ist, was auch mit den Erfahrungen in guter Übereinstimmung steht.

Wir haben bereits in den isovalenten Substituierungen abgesehen den Fall zu besprechen, wenn ein ersetzendes Kation das zentrale Kation eines komplexen Anions ist. Betrachten wir nun, wie die Substituierung $W^{6+} \leftarrow Mo^{6+}$ im Scheelit, die bekanntlich Molybdoscheelit gibt [13], zu behandeln ist. Beide Kationen sind als zentrales Kation eines komplexen Anions vorhanden, W^{6+} im Anion $(WO_4)^{2-}$ und Mo^{6+} im Anion $(MoO_4)^{2-}$.

Bekanntlich sind die kleinen Kationen von grosser Ladung zur Bildung von komplexen Ionen sehr geneigt. So erscheinen z. B. vier- oder noch mehr-

wertige, ferner einige drei-, ja sogar ausnahmsweise auch zweiwertige Kationen mit Sauerstoff oder Hydroxyl auch komplexe Ionen bildend.

Eine kürzlich erschienene Studie von A. E. RINGWOOD [42] befasst sich ausführlich mit den komplexen Anionen des Magmas. Solche komplexe Anionen sind z. B. $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{GeO}_4)^{4-}$, $(\text{TiO}_4)^{4-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{AsO}_4)^{3-}$, $(\text{AlO}_4)^{5-}$, $(\text{WO}_4)^{2-}$, $(\text{MoO}_4)^{2-}$, $(\text{BeO}_4)^{6-}$, $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^{1-}$. In der Substituierung von komplexen Anionen behandeln wir vom Gesichtspunkte des Raumanspruches aus auf Grund ihrer Selbständigkeit die bereits fertigen komplexen Anionen unserer Meinung nach als ein Ion, so dass wir z. B. in der isovalenten Substituierung $\text{W}^{6+} \leftarrow \text{Mo}^{6+}$ nicht das Volumen bzw. den Volumenquotienten der beiden Kationen, sondern in Anbetracht der isovalenten Substituierung $(\text{WO}_4)^{2-} \leftarrow (\text{MoO}_4)^{2-}$, das Volum bzw. den Volumenquotienten der beiden komplexen Anionen in der Bildung des Indexes H_E zur Grundlage nehmen. Einige kleinen zentralen Kationen komplexer Ionen mit Sauerstoffanionen sind allerdings vom Gesichtspunkte ihrer Volumina aus nicht untereinander zu unterscheiden, wenn sie sich infolge ihrer kleinen Ionenradien in dem zentralen Raum der Sauerstoffpackung ohne Zwang einlagern, d. h. wenn sie der jeweiligen Kristallstruktur entsprechend bei der möglichst dichten Packung die tetraedrisch oder dreieckig angeordneten Sauerstoffionen höchstens nur berühren (z. B. C^{4+} , N^{5+}). Der Raumanspruch wird aber auch in diesem Fall von Volumen des komplexen Anions bestimmt, weil die verschiedenen zentralen Kationen bekanntlich im allgemeinen eine Zusammenziehung verschiedenen Masses verursachen. Die Elektronegativität der beiden (substituierenden und substituierten) zentralen Kationen spielt aber in der Ausbildung des Bindungscharakters im Komplexanion und so auch in der Substituierbarkeit unbedingt eine Rolle, so dass dies in der Beurteilung der Qualität der Substituierbarkeit beachtet werden muss. Dieser Bedingung werden wir auch in der Weise Genüge leisten, dass wir in der Berechnung des Indexes H_E den Quotienten der reduzierten Elektronegativitäten von den beiden zentralen Kationen in Betracht ziehen. Im Falle von isovalenter Substituierung komplexen Anionen gedenken wir also den Index H_E folgenderweise berechnen zu können:

$$H_E = \frac{r^3 \text{ grösseres komplexes Anion}}{r^3 \text{ kleineres komplexes Anion}} \cdot (x_n \text{ Elektronegativität des grösseren zentralen Kations} - x_k \text{ Elektronegativität des kleineren zentralen Kations} + 1.)$$

Zu den Berechnungen mit den komplexen Anionen müssen wir aber auch die Ionenradien der komplexen Anionen kennen. A. E. FERSMAN hat die Radien der komplexen Ionen einfach aus den Radien der sie zusammensetzenden Ionen auf Grund der Formel $r_A = r_1 + 2r_2$ berechnet, wo r_A der Radius des komplexen Anions, r_1 der Radius des zentralen Kations im komplexen Anion und r_2 der Radius des mit dem zentralen Ion verbundenen Anions ist. Das stellt natürlich nur eine annähernde Berechnung dar, weil wir infolge

der Polarisation mit einer bedeutenden Verkürzung der Radien zu rechnen haben. Mit Nachdruck weisen F. LEUTWEIN und K. DOERFFEL auf diese Verkürzung hin und deshalb muss man diese komplexen Ionenradien vielmehr durch röntgenographische Untersuchungen oder optische Messungen ableiten, ja — wenn eine grosse Exaktheit verlangt wird —, müssen sogar diese Radien in jedem Fall einzeln bestimmt werden [32]. Man kann nach ihnen für die komplexen Ionen keine Radien von allgemeiner Gültigkeit angeben. Das bedeutet natürlich in den Berechnungen mit ihnen jetzt noch eine gewisse Schwierigkeit, weil wir eigentlich alle komplexen Ionenradien, die für die einzelnen Gittertypen gültig sind, kennen müssten. Der für den Typ $\text{Mg}(\text{WO}_4)$ von F. LEUTWEIN und K. DOERFFEL angegebene Radiuswert des komplexen Anions $(\text{WO}_4)^{2-}$ ist $r_{(\text{WO}_4)^{2-}} = 2,80 \text{ \AA}$ und der für den Typus $\text{Ca}(\text{MoO}_4)$ (auch der Scheelit kristallisiert in diesem Typus) angegebene Radiuswert ist $r_{(\text{MoO}_4)^{2-}} = 2,65 \text{ \AA}$. In der $(\text{WO}_4)^{2-} \leftarrow (\text{MoO}_4)^{2-}$ -Diadochie, können diese Radiuswerte gebraucht werden. Der Index H_E wird folgendermassen berechnet :

$$H_E = \frac{r_{(\text{WO}_4)^{2-}}^3}{r_{(\text{MoO}_4)^{2-}}^3} \cdot (x_W - x_{\text{Mo}} + 1) = 1,2$$

so dass die Wahrscheinlichkeit einer guten Substituierung angenommen werden kann.

Wenn wir nun die in den Ionengittern mögliche heterovalente monomere und polymere Diadochie besprechen wollen, können wir das in den Substituierungen in solchen Fällen brauchbare Berechnungsverfahren folgenderweise bekannt machen.

Betrachten wir nun zuerst von den heterovalenten Substituierungen als erste die monomere gekoppelte Diadochie. Im einfachsten Fall wird das Ionenpaar AB durch das Ionenpaar CD ersetzt, das Schema der Substituierung ist $AB \leftarrow CD$, an Stelle des Ions A tritt das Ion C , an Stelle des Ions B tritt das Ion D . Die Ladung des Ions A ist nicht gleich mit der des Ions C , ebenfalls ist die Ladung von B nicht gleich mit der von D , die Summe der Ladung der Ionen A und B stimmt aber mit der Summe der Ladungen von den Ionen C und D . Auch in diesem Falle ist der Volumenquotient des ersetzenden und des ersetzten Teilchens (im Falle eines Ionengitters des Ions) wichtig, aber vom Gesichtspunkte der Beurteilung des Bindungscharakters aus ist auch der Quotient der reduzierten Elektronegativitäten der beiden Teilchen ebenfalls von grosser Bedeutung. Da es sich um die Substitution von je zwei Ionenpaaren handelt, müssen wir in der Berechnung des H_E -Wertes beide in Betracht ziehen. Unsere Annahme ist, dass je mehr diese Quotienten von 1 abweichen, sie um so stärker die Diadochieneigung, die Wahrscheinlichkeit der Substituierbarkeit verringern. Jeder Quotient, der nicht 1 ist, vermindert die Diadochieneigung und berechnen wir den Index H_E so, dass wir die

Quotienten miteinander multiplizieren. Die Bildung der Quotienten erfolgt übrigens auf die gleiche Weise, wie sie bei der Behandlung der isovalenten Substituierung angegeben wurde.

Wenn der Ionenradius r_A des Ions A grösser ist als der Ionenradius r_C des Ions C , der Ionenradius r_B des Ions B grösser ist als der Ionenradius r_D des Ions D , ferner wenn die Elektronegativität x_A des Ions A grösser ist als die Elektronegativität x_C des Ions C und die Elektronegativität x_B des Ions B grösser ist als die Elektronegativität x_D des Ions D , dann ergibt sich für den Substituierbarkeitsindex

$$H_E = \frac{r_A^3}{r_C^3} (x_A - x_C + 1) \cdot \frac{r_B^3}{r_D^3} (x_B - x_D + 1)$$

Und wenn

$$\frac{r_A^3}{r_C^3} = R_1, \quad \frac{r_B^3}{r_D^3} = R_2, \quad x_A - x_C + 1 = E_{r_1}$$

$$x_B - x_D + 1 = E_{r_2}, \quad R_1 \cdot E_{r_1} = T_1 \quad \text{und} \quad R_2 \cdot E_{r_2} = T_2$$

dann ist abgekürzt aufgeschrieben:

$$H_E = R_1 \cdot E_{r_1} \cdot R_2 \cdot E_{r_2} = T_1 \cdot T_2$$

Als Beispiel besprechen wir nun die Berechnung der Wahrscheinlichkeit der im Laufe der Besprechung der Diadochietypen schon angegebenen gekoppelten diadochen Substituierung $\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{Na}^{1+}\text{Nb}^{5+}$ im Titanit. Die Berechnungen wurden mit WYCKOFFSchen Ionenradienwerte durchgeführt.

$$r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,05 \text{ \AA} \quad E_{\text{Ca}} = 1,0$$

$$r_{\text{Na}^{1+}} = 1,00 \text{ \AA} \quad E_{\text{Na}} = 0,9$$

$$r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,60 \text{ \AA} \quad E_{\text{Ti}} = 1,6$$

$$r_{\text{Nb}^{5+}} = 0,69 \text{ \AA} \quad E_{\text{Nb}} = 1,6$$

$$H_{EW} = \frac{1,05^3}{1,00^3} \cdot (1,0 - 0,9 + 1) \cdot \frac{0,69^3}{0,60^3} \cdot (1,6 - 1,6 + 1) = 1,9.$$

Wir haben aber den Index H_E auch mit den GOLDSCHMIDTSchen Ionenradien berechnet und H_{EG} als 1,7 befunden. Die Wahrscheinlichkeit einer Substitution ist also mit beiden Ionenradienwerten berechnet gleichartig als ziemlich gut zu bezeichnen.

Im Titanit können bekanntlich seltene Erdmetalle und auch Eisen vorkommen. In diesem Fall rechnet man mit der gekoppelten Diadochie $\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{SE}^{3+}\text{Fe}^{3+}$. Als seltenes Erdmetall haben wir Gadolinium und

Samarium gewählt und die Berechnungen sowohl auf Grund der WYCKOFFschen wie auch auf Grund der GOLDSCHMIDT'schen Ionenradien durchgeführt: in der Substitution $\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{Gd}^{3+}\text{Fe}^{3+}$ $H_{EW} = 1,9$, $H_{EG} = 1,7$, in der Substitution $\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{Sm}^{3+}\text{Fe}^{3+}$ aber $H_{EW} = 1,9$, $H_{EG} = 1,8$, die Substituierung ist also in beiden Fällen ebenfalls als ziemlich gut für wahrscheinlich zu halten.

Im Prinzip ist in der gekoppelten Diadochie auch eine mehr als doppelte Substitution vorstellbar, in solchen Fällen ist die Formel des Indexes H_E einfach mit den entsprechenden Substituierungsquotienten zu erweitern.

Scheinbar kann die Toleranz in der gekoppelten Diadochie etwas grösser sein als in der isovalenten. Damit im Zusammenhange taucht nun die Frage auf, ob man in solchen Fällen Wahrscheinlichkeitswerte der einzelnen Paar-Substitutionen nicht einzeln für jede Paar Substitution in Betracht ziehen und die Substitutionswahrscheinlichkeit einfach mit jenem Wert charakterisieren muss, der einen schlechteren Wert gibt. Unserer Auffassung nach aber wäre das nicht angebracht, weil letzten Endes die gleichzeitige Substituierung beider Paare eine gewisse Veränderung im Gitter hervorruft, welche besonders in dem Fall die Substituierungswahrscheinlichkeit in gemeinsamer Wirkung verschlechtert, wenn beide Substituierungen in demselben elementaren Körper und nebeneinander stattfinden, welcher Umstand den ursprünglichen Bindungscharakter und die räumlichen Verhältnisse gegen die Gitterteilchen, die sie berühren, an einem kleinen Platz stört. Die Ionengitter — wie man das auch öfters zu machen pflegt — können als Riesenmoleküle betrachtet werden. Im Prinzip kann man sich vorstellen, dass, wenn die Substitution nicht unmittelbar nebeneinander in einer Elementarzelle stattfindet (das elektrostatische Gleichgewicht kann auch so gesichert werden), dann die zweierlei Wirkung eventuell, da sie nicht an einer Stelle stört, als eine solche von vermindertem Wert betrachtet werden kann. So können wir den Wahrscheinlichkeitswerten der Teilsubstituierungen eine grössere Bedeutung als dem in der zweierlei Substitution erhaltenen Wert zuschreiben. Eine solche gekoppelte Substitution, die nicht in einer und derselben Elementarzelle vor sich geht, besitzt aber kaum eine grössere Wahrscheinlichkeit. Nichtsdestoweniger macht die Erfahrung eine gewisse Toleranz wahrscheinlich (s. z. B. in einem Ionengitter weiter unten die Substitution $\text{Y}^{3+}(\text{PO}_4)^{3-} \leftarrow \text{Zr}^{4+}(\text{SiO}_4)^{4-}$ in Xenotim, ferner in einem Atomgitter (bzw. in einem stark polarisierten Ionengitter) die Substitution $\text{ZnS} \leftarrow \text{InAs}$ im Sphalerit). In der Beurteilung dessen, eine wie grosse Toleranz als wahrscheinlich angenommen werden kann, können wir vielleicht so verfahren, dass wir auch die einfache isovalente Substitution als eine gekoppelte Diadochie betrachten, in der Weise, dass auch in diesem Falle wir die Substitution von zwei Ionenpaaren annehmen, so aber, dass in dem einen das substituierende und das substituierte Ion gleich ist, so dass in diesem Paar das Volumen sowie die Elektro-

negativität des substituierten Ions mit denen des substituierenden übereinstimmt. Die Substitution wird also in diesem Falle in der Form $AA \leftarrow AB$ angenommen. Demnach könnte also z. B. im Olivin die $\text{Fe}^{2+} \leftarrow \text{Ni}^{2+}$ isovalente Substitution als eine gekoppelte Diadochie folgendermassen angenommen werden: $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+} \leftarrow \text{Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}$. Als extremer Substituierbarkeitswahrscheinlichkeitswert kann, wie wir gesehen haben, für die isovalenten Substitutionen annähernd 3,0 angegeben werden. Die Abweichung dieses Wertes vom Werte 1,0 der vollkommenen Substituierbarkeit, beträgt 2,0 und das ist auch wahrscheinlich der höchste Wert, den in der gekoppelten Diadochie die H_T -Summe des mehr als 1 betragenden Teiles des im H_E -Index vorkommenden $T_1 = R_1 \cdot E_{r1}$ und $T_2 = R_2 \cdot E_{r2}$ Faktors, den wir einzeln für das ersetzende Ionenpaar berechnet haben, erreichen kann. Die Summe H_T setzt sich also aus zwei Teilen zusammen, nämlich aus dem mehr als 1 betragenden Teil der für $A \leftarrow A$ und für $A \leftarrow B$ zu berechnenden Faktoren T_1 und T_2 . Für die erste Substitution ist $T_1 = 1,0$, für die zweite ist $T_2 = 3,0$. Der den Wert 1 überschreitende Teil des ersten Faktors ist 0,0, der des zweiten 2,0, so dass ihre Summe $0,0 + 2,0 = 2,0$ beträgt. Im Falle der gekoppelten Diadochie geben wir neben den Indizes H_E auch den aus den Teilfaktoren T_1 und T_2 berechneten anderen Index H_T an. Wenn dieser weniger als 2 beträgt, dann kann nach unserer Annahme eine Substituierung noch stattfinden. Betrachten wir nun als Beispiel von diesem Gesichtspunkte aus die Substituierung $\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{Na}^{1+}\text{Nb}^{5+}$ im Titanit mit den WYCKOFFSchen Ionenradien berechnet :

$$T_1 = \frac{r_{\text{Ca}^{2+}}^3}{r_{\text{Na}^{1+}}^3} \cdot (x_{\text{Ca}} - x_{\text{Na}} + 1) = 1,27 \quad \text{und}$$

$$T_2 = \frac{r_{\text{Nb}^{5+}}^3}{r_{\text{Ti}^{4+}}^3} \cdot (x_{\text{Nb}} - x_{\text{Ti}} + 1) = 1,52$$

Der den Wert 1 überschreitende Teil der beiden Faktoren T_1 und T_2 sowie die Summe H_T derselben werden $0,27 + 0,52 = 0,79$, der H_T beträgt also abgerundet 0,8, welcher Wert auf eine gute Substitution hinweist. Nehmen wir an, dass sowohl T_1 wie auch T_2 je 2,0 betragen. Als ihr Multiplikат erhält man den Wert $H_E = 4,0$, welche Summe grösser als 3,0 ist. Wenn wir aber die Summe des mehr als 1 betragenden Teiles der beiden Faktoren berechnen, so macht der Wert 2,0 aus, so dass auf Grund der obigen Annahme eine Substituierung noch gerade möglich ist.

Li^{1+} ermöglicht infolge seines mittleren Ionenradius bekanntlich die Tarnung von vielen Übergangs- und sonstigen Elementen ähnlicher Grösse mit gekoppelter Diadochie. So vertritt oft Li^{1+} , kombiniert mit einem entsprechenden Partner, bekanntlich das Eisen oder das Magnesium in den Silikaten. In der Tabelle 3 geben wir z. B. die fast vollkommene Reihe der Substitution

$2\text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Li}^{1+} \text{R}^{3+}$ an. Neben den mit den WYCKOFFSchen Ionenradien berechneten Werten führen wir auch die an, die wir auf Grund der GOLDSCHMIDT-schen Ionenradien erhalten haben. Die auf Grund der zwei verschiedenen Ionenradienreihen gerechneten Substituierbarkeitsindizes stimmen ziemlich gut überein.

In dem Teil unserer Studie, der die Fälle der Diadochie behandelte, haben wir für den Typus der gekoppelten Diadochie mit gleichzeitiger heterovalenter Kation- und Anionsubstitution, die Substitution $\text{Ca}^{2+} \text{F}^{1-} \leftarrow \text{SE}^{3+} \text{O}^{2-}$ angeführt. Wenn wir als seltenes Erdmetall *Gadolinium* wählen, erhalten wir sowohl mit den WYCKOFFSchen wie auch mit den GOLDSCHMIDT-schen Radien berechnet für die Substituierbarkeitsindizes folgende Werte: In der *Tabelle 3* sind auch die Werte H_T und zwar die mit den WYCKOFFSchen Radien berechneten mit der Bezeichnung H_{TW} die mit den GOLDSCHMIDT-schen aber mit der Bezeichnung H_{TG} angegeben.

Tabelle 3

R^{3+}	$2 \text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Li}^{1+} \text{R}^{3+}$							
	Mit WYCKOFFSchen Radien berechnet				Mit GOLDSCHMIDT-schen Radien berechnet			
	T_1	T_2	H_{TW}	H_{EW}	T_1	T_2	H_{TG}	H_{EG}
$\text{V}^{3+} \dots$	1,5	1,2	0,7	1,7	1,2	2,0	1,2	2,4
$\text{Sc}^{3+} \dots$	1,5	1,5	1,0	2,2	1,2	1,3	0,5	1,6
$\text{Ti}^{3+} \dots$	1,5	1,6	1,1	2,4	1,2	1,9	1,1	2,3
$\text{Mn}^{3+} \dots$	1,5	1,6	1,1	2,4	1,2	1,8	1,0	2,2
$\text{Cr}^{3+} \dots$	1,5	1,7	1,2	2,5	1,2	2,5	1,7	3,0
$\text{Rh}^{3+} \dots$	1,5	1,9	1,4	2,8	1,2	2,9	2,1	3,4
$\text{Yb}^{3+} \dots$	1,5	1,9	1,4	2,8	1,2	2,1	1,3	2,5
$\text{Y}^{3+} \dots$	1,5	2,0	1,5	3,0	1,2	2,5	1,7	3,0
$\text{Ga}^{3+} \dots$	1,5	2,2	1,7	3,2	1,2	2,8	2,0	3,3
$\text{Fe}^{3+} \dots$	1,5	2,2	1,7	3,3	1,2	2,5	1,7	3,0
$\text{As}^{3+} \dots$	1,5	2,3	1,8	3,4	1,2	2,6	1,8	3,1
$\text{Dy}^{3+} \dots$	1,5	2,4	1,9	3,5	1,2	2,6	1,8	3,1
$\text{Co}^{3+} \dots$	1,5	2,5	2,0	3,6	1,2	2,8	2,0	3,3
$\text{Tb}^{3+} \dots$	1,5	2,5	2,0	3,7	1,2	2,7	1,9	3,3
$\text{Sb}^{3+} \dots$	1,5	2,8	2,3	4,1	1,2	2,5	1,7	2,9
$\text{In}^{3+} \dots$	1,5	2,8	2,3	4,2	1,2	2,3	1,5	2,8
$\text{Al}^{3+} \dots$	1,5	3,3	2,8	4,9	1,2	3,3	2,5	4,0

$$H_{EW} = \frac{r_{\text{Ca}^{2+}}^3}{r_{\text{Gd}^{3+}}^3} \cdot (x_{\text{Gd}} - x_{\text{Ca}} + 1) \frac{r_{\text{O}^{2-}}^3}{r_{\text{F}^{1-}}^3} \cdot (x_{\text{F}} - x_{\text{O}} + 1) =$$

$$= 1,8 \text{ und } H_{EG} = 1,9, \text{ ferner } H_{TW} = 0,7 \text{ und } H_{TG} = 0,8.$$

Auf Grund der Indizes kann also behauptet werden, dass die Wahrscheinlichkeit der Substitution eine ziemlich gute ist.

Es kann aber auch eine solche gekoppelte heterovalente Kation- Anion-substitution stattfinden, wo die beiden Anionen *komplex* sind. Ein Beispiel dafür liefert uns die $\text{Ce}^{3+}(\text{PO}_4)^{3-} \leftarrow \text{Th}^{4+}(\text{SiO}_4)^{4-}$ Substitution im Monazit. Im Monazit hat man sogar schon 16% ThO_2 und 4% SiO_2 gefunden [13]. Auch in solchen Fällen ziehen wir in der Bildung des Index H_E die komplexen Anionen in der Weise in Betracht, wie wir das in der isovalenten Substitution bereits angegeben haben, d. h. als Faktoren werden in der Berechnung nicht der Volumquotient und der reduzierte Elektronegativitätsquotient der zwei zentralen Kationen betrachtet, sondern der Volumquotient der komplexen Anionen und die Elektronegativitäten der zentralen Kationen berücksichtigt. Sowohl $\text{Ce}(\text{PO}_4)$ wie auch $\text{Th}(\text{SiO}_4)$ sind Verbindungen vom Typus AB , obwohl der Gittertypus nicht identisch ist. Nach LEUTWEIN und DOERFFEL beträgt $r_{(\text{PO}_4)^{3-}} = 2,70 \text{ \AA}$, $r_{(\text{SiO}_4)^{4-}} = 2,90 \text{ \AA}$, der $r_{\text{Ce}^{3+}} = 1,11 \text{ \AA}$, und der $r_{\text{Th}^{4+}} = 1,10 \text{ \AA}$ (WYCKOFFSche Ionenradien). Die Elektronegativitäten betragen: Ce 1,05, Th 1,1, P 2,1 und Si 1,8. Die Berechnung von H_E erfolgte folgenderweise:

$$H_E = \frac{r_{\text{Ce}^{3+}}^3}{r_{\text{Th}^{4+}}^3} (x_{\text{Th}} - x_{\text{Ce}} + 1) \cdot \frac{r_{(\text{SiO}_4)^{4-}}^3}{r_{(\text{PO}_4)^{3-}}^3} \cdot (x_{\text{P}} - x_{\text{Si}} + 1) =$$

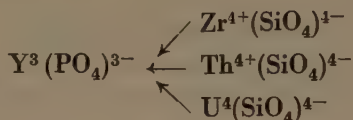
$$= \frac{1,11^3}{1,10^3} \cdot (1,1 - 1,05 + 1) \cdot \frac{2,90^3}{2,70^3} \cdot (2,1 - 1,8 + 1) = 1,7.$$

Mit GOLDSCHMIDTSchen Ionenradien gerechnet erhielten wir für H_E den Wert von 2,1. Neben H_E geben wir in der weiter unten folgenden Zusammenstellung die Werte T_1 , T_2 und H_T an.

Substituierung	Mit WYCKOFFSchen Ionenradien berechnet				Mit GOLDSCHMIDTSchen Ionenradien berechnet			
	T_1	T_2	H_{TW}	H_{EW}	T_1	T_2	H_{TG}	H_{EG}
$\text{Ce}^{3+}(\text{PO}_4)^{3-} \text{Th}^{4+}(\text{SiO}_4)^{4-} \dots\dots\dots$	1,1	1,6	0,7	1,7	1,3	1,6	0,9	2,1

Mit den WYCKOFFSchen Ionenradien berechnet kann eine ziemlich gute und mit den GOLDSCHMIDTSchen berechnet eine solche Substitution wahrscheinlich gemacht werden, die der vorigen gegenüber zwar bereits etwas schwächer ist, aber noch immer als nicht schlecht bezeichnet werden kann. Die Annahmen von F. MACHATSCHKI [65] über die häufige Isomorphie der Silikate und Phosphate unterstützen sehr ausser den oben angeführten Berechnungen übrigens auch noch andere, hier nicht publizierte Berechnungen.

Eine interessante monomere gekoppelte Diadochie mit heterovalenter Kation- und Komplexanionsubstituierung ist uns aus dem Xenotim $[\text{Y}(\text{PO}_4)]$ bekannt, in welchem an Stelle vom Yttrium auch andere seltenen Erdmetalle vorhanden sein können. Xenotim enthält öfters auch mehrere Prozente Silizium und in solchen Fällen treten an Stelle Yttriums und der seltenen Erdmetalle — im wesentlichen Yttriumerde — Zirkonium, Thorium und Uran. Die Substitution ist eine gekoppelte Kation—Komplexanion Diadochie. Das Schema zeigt folgendes Bild



Alle diese Verbindungen sind vom Formeltyp AB . Die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit haben wir mit den für diese Fälle anwendbaren komplexen Radien von LEUTWEIN—DOERFFEL ($r_{(\text{PO}_4)^{3-}} = 2,70 \text{ \AA}$, $r_{(\text{SiO}_4)^{4-}} = 2,90 \text{ \AA}$) und einzeln die WYCKOFFschen und GOLDSCHMIDTschen Ionenradien in Betracht gezogen. Die auf diese Weise erhaltenen Werte von H_E , weiter die Werte von H_T , T_1 und T_2 enthält *Tabelle 4*. (Sehr gross ist die Abweichung des Ionenradius von Y^{3+} von GOLDSCHMIDT und WYCKOFF, indem er nach GOLDSCHMIDT $1,06 \text{ \AA}$ und nach WYCKOFF $0,95 \text{ \AA}$ beträgt. Diese grosse Abweichung wird im Werte von H_E und von H_T stark widergespiegelt.) Die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit besteht also, am leichtesten ist Uran und am schwersten Zirkonium zu substituieren. Von den Yttriumerden haben wir noch die Substituierbarkeit von Tb^{3+} , Er^{3+} , von den Cererden die Substituierbarkeit von Gd^{3+} (der Grösse nach steht dieses den Yttriumerden am nächsten) und die des Pr^{3+} untersucht. Auch die so gewonnenen Werte sind in der *Tabelle* angegeben. Anstelle von Y^{3+} können bekanntlich im Xenotim auch angereicherter seltene Erdmetalle, in erster Linie Yttriumerden vorhanden sein, so dass also angenommen werden kann, dass Zr^{4+} , Th^{4+} oder U^{4+} auch an ihre Stelle treten. Im Zusammenhang mit diesen Substitutionen möchten wir aber bemerken, dass die WYCKOFFschen Ionenradien der seltenen Erdmetalle im grossen Masse von den GOLDSCHMIDTschen Werten abweichen, obwohl die Radien von Th^{4+} und U^{4+} übereinstimmen. Die erwähnten Abweichungen führen natürlich auch in den Indizes H_E und H_T zu gewissen Abweichungen. Auf Grund der Werte von H_E und H_T ist die Substituierbarkeit der Kationen Tb^{3+} , Er^{3+} , Gd^{3+} und Pr^{3+} durch die Kationen Th^{4+} und U^{4+} noch als wahrscheinlich zu betrachten und zwar leichter durch U^{4+} . Die Substituierungen durch Zr^{4+} sind bereits schlechter und können mit Ausnahme von Er^{3+} für die übrigen Erdmetalle bereits nicht als wahrscheinlich angenommen werden.

Tabelle 4

Substitution	Mit WYCKOFFSchen Radien berechnet				Mit GOLDSCHMIDT'schen Radien berechnet			
	T_1	T_2	H_{TW}	H_{EW}	T_1	T_2	H_{TG}	H_{EG}
$Y^{3+}(PO_4)^{3-} \leftarrow Zr^{4+}(SiO_4)^{4-} \dots\dots$	2,0	1,6	1,6	3,2	2,2	1,6	1,8	3,5
$Th^{4+}(SiO_4)^{4-} \dots\dots$	1,7	1,6	1,3	2,8	1,2	1,6	0,8	2,0
$U^{4+}(SiO_4)^{4-} \dots\dots$	1,5	1,6	1,1	2,4	1,1	1,6	0,7	1,8
$Th^{3+}(PO_4)^{3-} \leftarrow Zr^{4+}(SiO_4)^{4-} \dots\dots$	2,5	1,6	2,1	4,0	2,4	1,6	2,0	3,0
$Th^{4+}(SiO_4)^{4-} \dots\dots$	1,4	1,6	1,0	2,2	1,1	1,6	0,7	1,8
$U^{4+}(SiO_4)^{4-} \dots\dots$	1,2	1,6	0,8	1,9	1,2	1,6	0,8	2,0
$Gd^{3+}(PO_4)^{3-} \leftarrow Zr^{4+}(SiO_4)^{4-} \dots\dots$	2,9	1,6	2,5	4,6	2,7	1,6	2,3	4,3
$Th^{4+}(SiO_4)^{4-} \dots\dots$	1,2	1,6	0,8	1,9	1,0	1,6	0,6	1,7
$U^{4+}(SiO_4)^{4-} \dots\dots$	1,2	1,6	0,8	2,0	1,4	1,6	1,0	2,3
$Pr^{3+}(PO_4)^{3-} \leftarrow Zr^{4+}(SiO_4)^{4-} \dots\dots$	3,3	1,6	2,9	5,3	3,1	1,6	2,7	5,0
$Th^{4+}(SiO_4)^{4-} \dots\dots$	1,0	1,6	0,6	1,7	1,2	1,6	0,8	1,9
$U^{4+}(SiO_4)^{4-} \dots\dots$	1,3	1,6	0,9	2,2	1,6	1,6	1,2	2,6
$Er^{3+}(PO_4)^{3-} \leftarrow Zr^{4+}(SiO_4)^{4-} \dots\dots$	2,1	1,6	1,7	3,4	2,0	1,6	1,6	3,3
$Th^{4+}(SiO_4)^{4-} \dots\dots$	1,6	1,6	1,2	2,6	1,3	1,6	0,9	2,1
$U^{4+}(SiO_4)^{4-} \dots\dots$	1,4	1,6	1,0	2,2	1,1	1,6	0,7	1,8

Als erstes Beispiel für die polymere heterovalente Diadochie mit einem Eintritt in eine leere Gitterstelle kann die Substituierung von $Ca^{2+} \leftarrow Y^{3+}$ im Fluorit angeführt werden. Der positive Ladungsüberschuss, der in solchem Falle entsteht, wird bekanntlich dadurch neutralisiert, dass F^{1-} -Ionen in einer entsprechenden Menge in die leeren Gitterstellen eintreten. In diesem Falle ist also die Substituierung mit einer Anionenkompensation verbunden. In der Substituierung wird offenbar hauptsächlich die gegenseitige Diadochieneigung von Ca^{2+} und Y^{3+} massgebend sein, die wir auch in diesem Falle durch das Produkt der Quotienten von den Ionenvolumina und den reduzierten Elektronegativitäten charakterisieren können. Das Eintreten von F^{1-} in den leeren Raum entsprechender Grösse des Gitters verursacht bekanntlich praktisch kaum eine Volumendeformation. (Im Fluorit ist $a_0 = 5,45 \text{ \AA}$ und im Yttriumfluorit $5,49 \text{ \AA}$.) Wir denken, dass wir den Index H_E ähnlich der isovalenten Substituierung bilden können, d. h.

$$H_E = \frac{r_{Ca^{2+}}^3}{r_{Y^{3+}}^3} \cdot (x_Y - x_{Ca} + 1)$$
 sein wird. Auf diese Weise mit den WYCKOFF'schen bzw. mit den GOLDSCHMIDT'schen Ionenradien gerechnet erhält man für $H_{EW} = 1,6$ und für $H_{EG} = 1,2$. Obwohl die ziemlich grosse Abweichung, die zwischen den beiderlei für Y^{3+} angegebenen Ionenradienwerten vorhanden ist, in den beiden Indizes zu einer grösseren Abweichung führt, ist im Falle

von beiden H_E -Werten eine gute Substituierung als wahrscheinlich anzunehmen.

Es war auch schon von einer solchen, durch die Ausfüllung leerer Gitterstellen vor sich gehenden Substituierung die Rede, wo die Wiederherstellung des von heterovalentem Kationenaustausch gestörten Gleichgewichtes durch den gleichzeitigen Eintritt eines neuen Kations in eine leere Gitterstelle gesichert wird. Wie wir bereits schon gesehen haben, ist dieser Fall im Tremolit möglich, wenn Ca^{2+} durch Na^{1+} substituiert wird. Der negative Ladungsüberschuss, der in diesem Fall entsteht, wird durch den Eintritt von weiterem Na^{1+} an eine leere Gitterstelle neutralisiert. Wir glauben, dass man in diesem Fall den entsprechenden H_E -Wert vom Ionenvolumenquotienten und dem Verhältnis der reduzierten Elektronegativitäten des Ca^{2+} und des an seiner Stelle tretenden Na^{1+} berechnen kann. Die Grösse der leeren Gitterstelle wird offenbar durch die Grösse der Ca^{2+} -Kationen, die an ihrer Grenze liegen, beeinflusst, so dass also nur vom Eintritt von solchen Ionen die Rede sein kann, welche ihr dem Volum nach nahe stehen. Ein günstiger Einbau von viel grösseren oder viel kleineren Ionen wie z. B. Cs^{1+} oder Li^{1+} kann also kaum vor sich gehen. Man muss aber in der Berechnung noch einmal den Volumenquotienten von Ca^{2+} und Na^{1+} beachten, weil es vorstellbar ist, dass an die leere Gitterstelle anstelle von Na^{1+} ein anderes Kation, z. B. K^{1+} sich einbaut, in welchem Falle aber, infolge der grösseren Abweichung des Ionenradius des K^{1+} von dem der Ca^{2+} die Vertretung schon viel ungünstiger wäre. Wir denken aber, dass die Elektronegativität des in die leere Stelle tretenden neuen Kations nicht zu beachten ist, weil die neue Bindung nicht anstelle einer bereits vorhandenen Bindung tritt. Die Berechnung von H_E kann auf Grund dessen folgendermassen angegeben werden :

$$H_{EW} = \frac{r_{\text{Ca}^{2+}}^3}{r_{\text{Na}^{1+}}^3} \cdot (x_{\text{Ca}} - x_{\text{Na}} + 1) \cdot \frac{r_{\text{Ca}^{2+}}^3}{r_{\text{Na}^{1+}}^3} = 1,5$$

(mit WYCKOFFSchen Ionenradien) bzw. 1,8 (mit GOLDSCHMIDTSchen Ionenradien). Die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit ist also als gut anzunehmen.

Wie wir gesehen haben, ist es nach N. SUNDIUS in der Tremolitstruktur auch möglich, dass Na^{1+} nur an die leere Gitterstelle eintritt und dass der so entstandene Ladungsüberschuss nach ihm durch die Struktur dadurch neutralisiert wird, dass 1 Si^{4+} durch 1 Al^{3+} substituiert wird. Da Si^{4+} und Al^{3+} Teile der komplexen Ionen $(\text{SiO}_4)^{4-}$ bzw. von $(\text{AlO}_4)^{5-}$ sind, kommt an ihrer Stelle die Diadochieneigung der komplexen Ionen in Betracht, aber ausserdem, worauf wir weiter oben schon hingewiesen haben, müssen wir auch den Volumenquotienten von Ca^{2+} und von Na^{1+} in Rechnung stellen. Die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit kann in diesem Falle folgender-

weise berechnet werden :

$$H_E = \frac{r_{\text{Ca}^{2+}}^3}{r_{\text{Na}^{1+}}^3} \cdot \frac{r_{(\text{SiO}_4)^{4-}}^3}{r_{(\text{AlO}_4)^{5-}}^3} \cdot (x_{\text{Si}} - x_{\text{Al}} + 1).$$

Hier müsse man natürlich auch den Ionenradius von $(\text{SiO}_4)^{4-}$ und von $(\text{AlO}_4)^{5-}$ im Tremolit kennen. Da uns beide fehlen, haben wir den $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -Radius genommen, den F. LEUTWEIN und K. DOERFFEL für das Zr SiO_4 -Gitter angegeben haben und folgten ihnen auch in der übrigens nicht ganz sicheren Annahme, dass der fehlende $(\text{AlO}_4)^{5-}$ Ionenradius mit dem von $(\text{SiO}_4)^{4-}$ gleich ist. Auf dieser Grundlage gerechnet erhielten wir für $H_{EW} = 1,5$ und für $H_{EG} = 1,6$, so dass also eine gute Substituierbarkeit wahrscheinlich gemacht werden kann.

Untersuchen wir nun vom Gesichtspunkte der Substituierbarkeitsmöglichkeit aus die in diesem Kapitel bereits ebenfalls erwähnte und von F. ZAMBONINI und F. LAVES erklärte Isomorphie des Olivins mit $\text{Li}_3(\text{PO}_4)$. Bekanntlich befindet sich das Mg^{2+} -Ion des Olivins in den oktaedrischen Lücken der Olivinstruktur, zwei Viertel der Lücken sind aber leer. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit für den Eintritt von Li^{1+} durch die Inanspruchnahme einer von den beiden leeren Lücken so, dass dadurch keine Deformation zustande kommt. In der Berechnung des Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit ziehen wir auch hier das Substituierbarkeitsverhältnis der komplexen Anionen $(\text{SiO}_4)^{4-}$ und $(\text{PO}_4)^{3-}$ ferner das von $2\text{Mg}^{2+} \leftarrow 2\text{Li}^{1+}$ und zum Schluss auch noch den Volumenquotienten von Li^{1+} und Mg^{2+} Ionen in Betracht. Die Eintrittsmöglichkeit des Li^{1+} -Ions an die leere Gitterstelle wird nämlich offenbar durch die Grösse des Mg^{2+} -Ions, das die andere Gitterstelle ähnlichen Charakters eingenommen hat, beeinflusst. Da im Falle isomorpher Mischung 2Mg^{2+} durch 2Li^{1+} vertreten werden, muss diese Tatsache unserer Meinung nach in der Berechnung des Indexes beachtet werden. Die Wahrscheinlichkeit der Substituierung wird folgendermassen berechnet :

$$H_E = \left[\frac{r_{\text{Mg}^{2+}}^3}{r_{\text{Li}^{1+}}^3} \cdot (x_{\text{Mg}} - x_{\text{Li}} + 1) \right]^2 \cdot \frac{r_{(\text{SiO}_4)^{4-}}^3}{r_{(\text{PO}_4)^{3-}}^3} (x_{\text{P}} - x_{\text{Si}} + 1) \cdot \frac{r_{\text{Mg}^{2+}}^3}{r_{\text{Li}^{1+}}^3}.$$

Auf Grund dessen erhalten wir folgende Werte : $H_{EW} = 4,3$ bzw. $H_{EG} = 2,3$. Als Radien der komplexen Ionen $(\text{SiO}_4)^{4-}$ und $(\text{PO}_4)^{3-}$ haben wir notgedrungen für den Formeltypus AB angegebene LEUTWEIN—DOERFFELsche Werte in Betracht gezogen. Der mit den GOLDSCHMIDTschen Ionenradien berechnete Index macht eine Substituierbarkeit noch wahrscheinlich, der mit den WYCKOFFSchen Werten berechnete Index lässt aber nur eine zweifelhafte Substituierbarkeit vermuten. Wenn wir die H_T -Indizes betrachten, so macht der WYCKOFFSche Wert bereits keine Substituierbarkeit wahrscheinlich, während der GOLDSCHMIDTsche Wert noch eine Substituierbarkeit als wahr-

scheinlich anzeigt: $H_{TW} = 0,5 + 0,5 + 1,0 + 0,3 = 2,3$, $H_{TG} = 0,5 + 0,5 + 0,6 + 0,0 = 1,6$

Wir haben bereits auch die Ableitung von Mullit $\text{Al}_4[\text{Al}_4(\text{AlSi}_3)\text{O}_{19,5}]$ (von Sillimanit $\text{Al}(\text{AlSiO}_5)$) durch die Bildung leerer Gitterstelle erwähnt. Wie wir wissen, ist die Zusammensetzung des Mullits etwas veränderlich im Vergleich zum Sillimanit. Die Struktur des Mullits kann aus der des Sillimanits bekanntlich durch die teilweise Substitution $(\text{SiO}_4)^{4-} \leftarrow (\text{AlO}_4)^{5-}$ abgeleitet werden, wobei das — infolge des negativen Ladungsüberschusses gestörte — elektrostatische Gleichgewicht durch das Austreten von O^{2-} -Ionen unter Hinterlassung von leeren Gitterstellen widerhergestellt wird. Da die Menge des Siliziums und Aluminiums in den Mulliten schwankend ist (es kann auch mehr oder weniger Al vorhanden sein als es in der Formel angegeben ist), können diese Glieder im Prinzip als solche Mullite aufgefasst werden, in denen Silizium auf diadoche Weise schwächer oder stärker durch Aluminium vertreten wird. Wir nehmen an, dass in der Beurteilung des Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit die leere Gitterstelle nicht in Betracht kommt, sondern dass man nur die beiden komplexen Ionen in Rechnung stellen muss. Die Berechnung des Indexes H_E gedenken wir folgendermassen durchführen zu können:

$$H_E = \frac{r_{(\text{AlO}_4)^{5-}}^3}{r_{(\text{SiO}_4)^{4-}}^3} (x_{\text{Si}} - x_{\text{Al}} + 1).$$

Wenn wir die Ionenradien dieser beiden komplexen Ionen als gleich gross annehmen (s. das Gesagte im Zusammenhang mit dem Tremolit), dann erhalten wir für den Index H_E den Wert von 1,3, der eine gute Substituierbarkeit wahrscheinlich macht.

3. Die Diadochieneigung in (homöopolaren) Atomgittern

Wenn wir nun die Substituierungen besprechen wollen, die in den im wesentlichen homöopolaren Atomgittern vor sich gehen, können auch hier, wie auch im Falle der Ionengitter das Verhältnis der Volumina und die Bindungsart in der Beurteilung der Wahrscheinlichkeit der Diadochieneigung in erster Linie zu Wort kommen.

In der Berechnung der Volumina haben wir aber natürlich nicht die Ionenradien sondern die entsprechenden Atomradien in Betracht zu ziehen.

Zahlreiche Sulfide, Selenide, Telluride, Sulfosalze usw., ja sogar auch Elemente (z. B. der Kohlenstoff) können bekanntlich in Atomgitter kristallisieren. Einige von ihnen können schon als Übergänge zu den metallischen Gittern betrachtet werden, diese weisen schon mehr oder minder die Eigenschaften von Legierungen auf, ausserdem sind uns manche Strukturen auch noch nicht mit der erwünschten Genauigkeit bekannt und dasselbe kann

auch für einige in Atomgittern zu verwendenden »kovalente Atomradien« gelten. Trotz dieser Schwierigkeiten können wir in der Berechnung der Diadochieneigung in vielen Fällen die »standard tetraedrischen« und die »standard oktaedrischen Atomradien« von PAULING—HUGGINS [83], sowie die von WYCKOFF berechneten tetraedrischen neutralen Atomradien [47] (welche im allgemeinen mit den standard tetraedrischen Radien von PAULING—HUGGINS gleich sind und nur manchmal zwischen ihnen eine geringe Abweichung festgestellt werden kann), ferner die aus den Kristallen des Nickelarsenidtyps berechneten Radien der letzt erwähnten Forschers gut verwenden.

Auch im Falle von homöopolaren Atomgittern rechnen wir sowohl mit einzelnen wie auch mit doppelten Substituierungen. Im Sphalerit kann z. B. ZnS durch GaAs vertreten werden.

Ein sehr wichtiges und verbreitetes Atomgitter in der Welt der Minerale stellt das Sphalerit- und Wurtzitgitter sowie das Pyrit- und das Nickelarsenidgitter dar. (V. M. GOLDSCHMIDT). Betrachten wir nun die Substituierbarkeiten in diesen Fällen.

Im kubisch flächenzentrierten Gitter des Sphalerit wird bekanntlich ein jedes Zn tetraedrisch von 4 S und jedes S wiederum von 4 Zn umgeben. Unter Berücksichtigung der für die tetraedrischen Anordnungen angegebene PAULING—HUGGINSSchen standard tetraedrischen Atomradien oder WYCKOFFSchen tetraedrischen neutralen Atomradien und der Verhältnisse der Elektro negativitäten ist es in diesem Falle möglich, uns über die Wahrscheinlichkeit der Substituierbarkeit zu orientieren. Dasselbe kann man auch für den Wurtzit behaupten, in dessen hexagonalem Gitter die Atome ebenfalls tetraedrisch angeordnet sind.

V. M. GOLDSCHMIDT weist darauf hin (1926), dass in solchen Strukturen die Entfernung zwischen den Atomen $A-B$ eine grössere physikalische Bedeutung besitzt als der individuelle Radius, indem diese Entfernung vom individuellen Atom unabhängig ist. Berechnen wir aber mit den WYCKOFFSchen tetraedrischen neutralen oder aber mit den PAULING—HUGGINSSchen standard tetraedrischen Atomradien die Entfernung zwischen den Atomen $A-B$ von solchen Verbindungen, in denen das eine Atom gleich ist, dann finden wir den Radius des anderen Atoms praktisch mit den WYCKOFFSchen oder den PAULING—HUGGINSSchen Werten übereinstimmend. Wenn wir aber mit der gemessenen Entfernung die aus den Atomradien berechenbare vergleichen, so finden wir, dass auch diese Werte gut miteinander übereinstimmen. (Z. B. in dem Gitter von ZnS , ZnSe und ZnTe , in welchem die Entfernung $A-B$ nach WYCKOFF [47] der Reihe nach 2,36, 2,45 und 2,63 Å beträgt, ergibt sich für den Atomradius von Zn von jedem Wert berechnet 1,31 Å. Die aus den Radien erhaltene Entfernung $A-B$ stimmt ferner mit den tatsächlichen oben angegebenen Werten überein.)

In unseren Berechnungen haben wir die WYCKOFFSchen tetraedrischen neutralen Atomradien angewendet.

Wie bekannt, kristallisieren im Sphalerit-Gittertypus sehr verschiedene Verbindungen, einzelne von ihnen mit einem mehr ionaren, andere eher mit einem mehr metallischen Charakter, eine Bedingung wird aber in jedem Fall erfüllt, dass die Summe der äusseren (Valenz-) Elektronen der beiderlei Atome acht ausmacht. Gewisse Verbindungen mit Sphaleritgitter (= Zinkoxydgitter) zeigen einen Übergang zu den Ionen-, andere dagegen zu den metallischen Gittern. Da Sphalerit auch als ein Mineral mit stark polarisiertem Ionengitter angesehen zu werden pflegt, haben wir ausser den Atomradien die Substituierbarkeit auch auf Grund der Ionenradien berechnet. Die Berechnung des Indexes H_E auch für den vorigen Fall gedenken wir übrigens sowohl für die einfache wie auch für die zusammengesetzte (gekoppelte) Substituierung so durchführen zu können, wie bei den Ionengittern, an die Stelle des Ionenradius tritt aber in diesem Fall der Atomradius. Z. B. wird für die Substituierung $\text{Zn} \leftarrow \text{Cd}$ dieser Index, wenn wir die Elektronegativität von Zn als 1,5 angeben

$$H_E = \frac{r_{\text{Cd}}^{\text{II}}}{r_{\text{Zn}}^{\text{II}}} \cdot (x_{\text{Cd}} - x_{\text{Zn}} + 1) = 1,4$$

betragen. Die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit ist also gut zu bezeichnen.

Wenn wir die zusammengesetzte (gekoppelte) Substituierung mit dem Beispiel des $\text{ZnS} \leftarrow \text{GaAs}$ -Paares veranschaulichen (die Elektronegativität von Zn mit dem Wert 1,5 berechnet), erhalten wir

$$H_E = \frac{r_{\text{Zn}}^3}{r_{\text{Ga}}^3} \cdot (x_{\text{Ga}} - x_{\text{Zn}} + 1) \cdot \frac{r_{\text{As}}^3}{r_{\text{S}}^3} \cdot (x_{\text{S}} - x_{\text{As}} + 1) = 2,6 \quad \text{und} \quad H_T = 1,3$$

so dass die Substituierbarkeit wahrscheinlich ist.

Im Sphalerit werden folgende Elemente auf Grund der Angaben von E. SCHROLL [66,67 mit H. HABERLANDT], I. OFTEDAL [68], R. E. STOIBER [69], H. V. WARREN und R. W. THOMPSON [70], J. E. HAWLEY—C. L. LEWIS—W. I. WARK [71] V. C. FRYKLUND jr. und J. D. FLETCHER [84] und anderen (V. GOLDSCHMIDT, Cl. PETERS, L. C. GRATON und G. A. HARCOURT, H. HABERLANDT, P. EVRARD, O. GABRIELSON.] angeführt: Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, As, Sb, Bi, Mo, Au, Te, Cu, V, Cr, Ba, Pb und Ag. Nach E. SCHROLL geht Tl immer mit As zusammen, H. V. WARREN und R. W. THOMPSON halten die Verunreinigung westkanadischer Sphalerite durch Sn, Cu, Pb, Sb, As, Au, Bi und Te für mechanische Einlagerung aus anderen Mineralien und schreiben auch Ti und V eine zweifelhafte Rolle zu [70]. Dieselbe Annahme findet sich auch bei V. C. FRYKLUND jr. und J. D. FLETCHER bezüglich des Ag der Sphalerite von Coeur d'Alène [84]. Von den angeführten

Metallen gibt Mn bekanntlich mit S das rote MnS, ferner das Cd und Hg das CdS und HgS, die alle im Sphaleritgitter kristallisieren. Für die Berechnung der Diadochieneigung der Metalle zum Zink sind, wie wir oben bereits erwähnt haben, entweder die WYCKOFFSchen tetraedrischen neutralen oder aber die PAULING—HUGGINSSchen standard tetraedrischen Atomradien zu verwenden. V. M. GOLDSCHMIDT hat in der Untersuchung der Spurenelemente des Sphalerits die letzteren gebraucht [58]. Von mehreren Metallen, so z. B. von Fe, Co, Ni stehen uns die tetraedrischen Atomradien nicht zur Verfügung, für Fe haben wir zwar einen Radius aus dem Chalkopyrit berechnet, aber die Diadochiewahrscheinlichkeit der beiden anderen Elementen zum Zn konnten wir nicht untersuchen. Im übrigen kann man keine zuverlässig berechnen, weil FeS, NiS und CoS im Sphalerit- oder Wurtzitgitter rein nicht bekannt sind, obwohl das Auftreten von Fe, Co, Ni im Sphalerit oder Wurtzit eine Substituierung wahrscheinlich machen kann. Von den Elementen, die als mechanische Verunreinigungen betrachtet werden könnten, haben wir, mit Ausnahme des Te, abgesehen. In der *Tabelle 5* haben wir die Indexe der Substituierbarkeitswahrscheinlichkeiten $Zn^{II} \leftarrow R^{II}$ und in *Tabelle 6* die von $S'' \leftarrow M''$ zusammengestellt. R^{II} bedeutet ein »zweiwertiges« Metall und M'' ein Element der Sauerstoffgruppe. In den Berechnungen wurden die WYCKOFFSchen tetraedrischen neutralen Atomradien angewandt. Da neuerdings die

Tabelle 5

$Zn^{II} \leftarrow R^{II}$	H_E	
	$x_{Zn}=1,5$	$x_{Zn}=1,7$
Zn^{II}	1,0	1,0
Mn^{II}	1,3	1,5
Sn^{II}	1,4	1,3
Cd^{II}	1,4	1,7
Mg^{II}	1,8	2,0
Be^{II}	1,9	2,3
Hg^{II}	2,0	1,7
$^oFe^{II}$	1,7	1,6
Ga^{III}	1,2	1,2
In^{III}	1,4	1,4
Tl^{III}	2,0	1,7
Ge^{IV}	1,8* und 1,5**	1,5* und 1,2**
Sn^{IV}	1,6	1,3

Tabelle 6

$S'' \leftarrow M''$	H_E
S''	1,0
Se''	1,5
Te''	2,8
O''	9,3

^o Berechnet mit einem aus Chalkopyrit gerechneten Atomradius

* Mit einem Atomradius von 1,15 Å gerechnet (s. weiter unten)

** Mit einem Atomradius von 1,22 Å gerechnet (s. weiter unten)

Elektronegativität von Zn auch mit einem Wert von 1,7 angegeben wird [72], haben wir die Indizes auch mit diesem Wert berechnet.

In der *Tabelle 5* sind Ga^{III} , In^{III} , Tl^{III} sowie auch Ge^{IV} , ferner auch Sn^{IV} angeführt. Sie werden alle noch später behandelt. Der tetraedrische Atomradius von Fe^{II} — wie wir bereits erwähnt haben — wurde aus dem Chalkopyrit berechnet (1,15 Å), wo aber Fe wahrscheinlich »dreiwertig« ist. Darum kann man annehmen, dass der Atomradius von Fe^{II} (wenn es gibt) auch etwas grösser sein dürfte als angegeben worden ist, welche Tatsache aber den Wert von H_E verbessert. Die H_E -Werte in der *Tabelle 5* lassen alle eine Substituierbarkeit mit den in der *Tabelle* angegebenen Elementen zu.

Auf Grund der Indizes ist die Wahrscheinlichkeit der Substituierbarkeit von Mg bereits schwach und die von Be noch schwächer. Sphaleritanalysen mit einem Mg-Gehalt werden übrigens von J. C. BRANNER [73] mitgeteilt. Diese Sphalerite stammten aus verschiedenen Bergwerken von North Arkansas. Von 8 Analysen wiesen 7 einen Gehalt von Mg auf. Der MgO-Gehalt wurde von ihm in 2 Analysen nur in Spuren und in den übrigen in einer Menge von 0,03, 0,08, 0,10, 0,14 und 0,20% gefunden. Über das Vorhandensein von Be im Sphalerit stehen mir keine Daten zur Verfügung. J. E. HAWLEY, C. L. LEWIS und W. J. WARK [71] berichten über das Vorhandensein von Be aus *Gersdorffit*, *Nickelin*, *Maucherit*, *Breithauptit*, *Chalkopyrit* und wahrscheinlich aus *Pyrrhotin* und *Pentlandit*, also in Mineralien mit einem ziemlich verwandten und metallischen Charakter, sein Auftreten im Sphalerit ist also nicht als ausgeschlossen zu betrachten. Der Index H_E , den wir aus dem Ionenradius errechnen, macht seine Substituierung aber schon vollkommen unwahrscheinlich (s. *Tabelle 10*). Nach den Indizes der *Tabelle 6* kann Se ziemlich gut, Te schlecht und O bereits überhaupt nicht substituieren.

Ausser ZnS kristallisieren noch viele andere Verbindungen in der Sphalerit- und Wurtzitstruktur. Unter ihnen befinden sich mehrere, deren Elemente auch als Spurenelemente des Sphalerits erscheinen. Es kann also angenommen werden, dass diese sich infolge ihrer günstigen Eigenschaften im Sphalerit- oder Wurtzitkristall einbauen können. Im Falle der Sphalerite, die Ga und As enthalten, kann die bereits behandelte doppelte Substituierung von ZnS \leftarrow GaAs usw. angenommen werden. In der *Tabelle 7* geben wir die H_E — und H_T -Werte von mehreren solchen Substituierungen, bei denen wir die Elektronegativität des Zinks sowohl mit 1,5 wie auch mit 1,7 gleich berechnet haben, an.

Die Wahrscheinlichkeit der Substituierung wird z. B. im Falle ZnS \leftarrow GaP ($x_{\text{Zn}} = 1,5$) folgenderweise berechnet :

$$H_E = \frac{r_{\text{Zn}}^3}{r_{\text{Ga}}^3} \cdot (x_{\text{Ga}} - x_{\text{Zn}} + 1) \cdot \frac{r_{\text{P}}^3}{r_{\text{S}}^3} \cdot (x_{\text{S}} - x_{\text{P}}) = 2,0.$$

Tabelle 7

Substitution	$x_{Zn} = 1,5$		$x_{Zn} = 1,7$	
	H_T	H_E	H_T	H_E
ZnS \leftarrow GaP	0,8	2,0	0,8	2,0
GaAs	1,3	2,6	1,3	2,6
GaSb	3,2	5,0	3,2	5,0
InP	1,0	2,3	1,0	2,3
InAs	1,5	3,0	1,5	3,0
InSb	3,4	5,6	3,4	5,6
TlP	1,6	3,2	1,3	2,7
TlAs	2,1	4,2	1,8	3,6
TlSb	4,0	8,0	3,7	6,8

Tabelle 8

Substitution	$x_{Zn} = 1,5$		$x_{Zn} = 1,7$	
	H_T	H_E	H_T	H_E
ZnS \leftarrow AgCl	1,6	3,2	1,3	2,7
AgBr	1,6	3,2	1,3	2,7
AgJ	2,0	3,9	1,7	3,3

In der Beurteilung der Eintrittsmöglichkeit des Silbers muss man in Betracht ziehen, dass AgJ bekanntlich sowohl im Sphalerit- wie auch im Wurtzit- (Zinkit-) Gitter erscheint. Diese Tatsache weist darauf hin, dass das Ag auch einen tetraedriscen Radius besitzt, der nach WYCKOFF mit einer Grösse von 1,45 Å angegeben wird. Der tetraedrische Radius von J beträgt 1,33 Å. Es sind aber auch die tetraedriscen Radien von Cl und Br bekannt. Der erstere beträgt nach WYCKOFF 0,99 Å, der letztere 1,17 Å. Die Substituierung ZnS \leftarrow AgJ kann also vorgestellt werden und — obwohl weder AgCl noch AgBr in der Sphalerit- oder Wurtzitstruktur bekannt sind — es besteht auch die Möglichkeit, dass beide Verbindungen im Sphalerit (oder Wurtzit) ZnS vertreten können. Die *Tabelle 8* gibt die H_E - und H_T -Werte an, die wir unter dieser Annahme berechnet haben.

Eine schwache Substituierbarkeit kann auf Grund der Indizes mit AgCl und AgBr und eine sehr schwache mit AgJ wahrscheinlich gemacht werden.

Nach den Wahrscheinlichkeitsindizes der doppelten Substitutionen ist also letzten Endes der Eintritt von Ga, In, Tl, P, As und Ag wahrscheinlich zu machen, der von Sb aber nicht.

Anstelle der doppelten Substitutionen ist aber, zumindest im Falle von *Gallium* und wahrscheinlich auch in dem von *Indium* und *Thallium* eine Subtraktionssubstituierung möglich, also eine Substitution, die unter Bildung leerer Gitterstellen vor sich geht. Bekannt ist nämlich im Sphalerit z. B. *Gallium* ohne *Arsen*. Nach D. F. C. MORRIS und F. M. BREWER [74] ist das Gallium im Sphalerit dreiwertig. Die Substitution kann nach ihrer Auffassung stattfinden, weil H. HAHN und W. KLINGER [75] für die Verbindung Ga_2S_3 unter $550\text{--}600^\circ\text{C}$ eine Sphalerit- und darüber eine Wurtzitstruktur angeben und auf eine solche weisen auch die magnetischen Eigenschaften hin. Diese Substitution bedeutet aber an der Stelle des Metalls das Auftreten einer leeren Gitterstelle. Die Berechnung des Substitutionsindex kann in diesem Falle auf Grund des Volumenquotienten und des Elektronegativitätenquotienten von Ga und Zn vorgenommen werden, wobei die Elektronegativität des Zinks mit 1,5 in die Rechnung gestellt wurde.

$$H_E = \frac{r_{\text{Zn}}^3}{r_{\text{Ga}}^3} \cdot (x_{\text{Ga}} - x_{\text{Zn}} + 1) = 1,2.$$

Mit einer Elektronegativität von 1,7 des Zinks berechnet, beträgt H_E ebenfalls 1,2. Beide Werte machen eine gute Substitution wahrscheinlich. Ein ähnlicher Fall ist übrigens auch mit *Indium* und *Thallium* im Zusammenhange anzunehmen, weil ihre Elektronenstruktur der des Galliums ähnlich ist. H_E beträgt in der Substitution mit In^{III} mit einer Elektronegativität von 1,5 oder 1,7 gerechnet 1,4 und mit Tl^{III} 2,0 bzw. 1,7. Die Indizes des Indiums machen noch eine sehr gute, die des Thalliums aber eine abgeschwächte Substituierbarkeit wahrscheinlich.

Die Indizes der gekoppelten Substitution sind bei *Germanium* nicht gut. F. M. BREWER, J. D. COX und D. F. C. MORRIS [76] halten es für möglich, dass, da im GeS_2 -Gitter ein jedes Germaniumatom tetraedrisch von 4 Schwefelatomen umgeben wird, an die Stelle des Zinks vierwertiges Germanium tritt, obwohl es eine höhere Elektronenzahl aufweist als Zink. »Despite the fact that the germanium atom has a greater number of electrons than the zinc atom, this inclusion of germanium in blende, in place of zinc may be considered possible without postulating concomitant substitutions of atom with a smaller number of valency electrons, since the additional electrons may enter the conduction band of the crystal, or positive holes may be produced.« W. H. ZACHARIASEN [77] gibt im GeS_2 die Entfernung Ge—S mit $2,19\text{ \AA}$ als mit einem Mittelwert an. Daraus kann für r_{Ge} der Wert von $1,15\text{ \AA}$ berechnet werden. Den aus der Bindung Ge—Ge berechneten tetraedrischen Radius geben sowohl PAULING—HUGGINS wie auch WYCKOFF gleich mit einem Wert von $1,22\text{ \AA}$ an. Da wir die Entfernung Ge—S nicht aus der Sphalerit- oder Wurtzitstruktur berechnen konnten, ziehen wir im weiteren beide Radien in Betracht. Unserer

Auffassung nach kann die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit auf derselben Weise berechnet werden, so wie wir das im Falle des Galliums bereits gesehen haben, gleich ob wir von der Bildung positiver Gitterleeren oder aber von dem Gedanken der Leitung ausgehen. Die H_E -Werte, die wir auf Grund der beiderlei Ge-Radien und der beiderlei Elektronegativitäten von Zn berechnet haben, fassen wir in der *Tabelle 9* zusammen.

Tabelle 9

Substitution	$r_{Ge} = 1,15 \text{ \AA}$		$r_{Ge} = 1,22 \text{ \AA}$	
	H_E		H_E	
	$x_{Zn} = 1,5$	$x_{Zn} = 1,7$	$x_{Zn} = 1,5$	$x_{Zn} = 1,7$
$Zn^{II} \leftarrow Ge^{II} \dots\dots\dots$	1,8	1,5	1,5	1,2

Die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit kann also als gut bezeichnet werden.

Auf Grund der ähnlichen Elektronenstruktur kann auch im Falle des Sn ein dem des Germaniums ähnlicher Substituierbarkeitsvorgang vorgestellt werden (obwohl SnS_2 ein Schichtgitter vom Kadmiumjodid-Typus besitzt, in welchem Sn nicht tetraedrisch koordiniert ist). Mit einem tetraedrischen Atomradius von $1,40 \text{ \AA}$ und unter Berücksichtigung der Elektronegativität des Zinks von 1,5, ähnlich wie im Falle des Germaniums gerechnet, erhält man für H_E den Wert von 1,6 und, wenn man mit einer Elektronegativität des Zinks 1,7 rechnet, den Wert 1,3. Beide Indizes weisen auf eine gute Substituierbarkeit hin.

Im allgemeinen zeigen die Wahrscheinlichkeit der bekannten Spurenelementenvergesellschaftung im Sphalerit die Indizes H_E in einem genügenden Masse an.

Bekanntlich kann man die Sphaleritstruktur auch als ein stark polarisiertes Ionengitter auffassen. In Anbetracht dessen haben wir auch den Versuch unternommen, die H_E -Indizes auf Grund von Ionenradien zu berechnen. Diese Berechnungen haben wir sowohl mit den WYCKOFFSchen wie auch mit den GOLDSCHMIDTSchen Ionenradien, ferner mit einem Elektronegativitätswert des Zinks von 1,5 und 1,7 sowohl für isovalente wie auch für heterovalente gekoppelte Substitutionen durchgeführt. Die isovalenten Substitutionen sind zusammen mit denen, die dem Typus von der Berechnung leerer Gitterstellen zugehören, in *Tabelle 10* angegeben.

Die Berechnung des nicht gekoppelten sondern einfachen substituierenden Eintritts von Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Sn^{3+} und Ge^{4+} kann nach der mit den tetraedrischen neutralen Atomradien und der Bildung leerer Gitterstellen bereits angegebenen Formel durchgeführt werden, anstatt der Atomradien muss man aber natürlich die Ionenradien anwenden. Auffallend sind die

ausserordentlich grossen Indizes von Be^{2+} gegenüber denen, die wir aus dem Atomradius errechnen können. Es wäre zweckdienlich, den Be-Gehalt der Sphalerite von verschiedener Genesis zu untersuchen, obwohl J. E. HAWLEY, C. L. LEWIS und W. J. WARK in Sphaleriten von Sudbury keinen Be-Gehalt gefunden haben [71].

Tabelle 10

Substitution	$x_{\text{Zn}} = 1,5$		$x_{\text{Zn}} = 1,7$	
	H_{EW}	H_{EG}	H_{EW}	H_{EG}
$\text{Zn}^{2+} \leftarrow \text{Zn}^{2+}$	1,0	1,0	1,0	1,0
Fe^{2+}	1,3	1,2	1,2	1,1
Mn^{2+}	1,1	1,4	1,3	1,7
Co^{2+}	1,4	1,2	1,2	1,0
Cu^{2+}	1,5	1,5	1,3	1,3
In^{3+}	1,6	1,5	1,6	1,5
Cd^{2+}	1,7	1,9	2,0	2,3
Mg^{2+}	1,8	1,6	2,0	1,8
Ge^{2+}	2,1	1,5	2,5	1,8
Sn^{2+}	2,1	1,6	1,9	1,5
Hg^{2+}	2,8	3,4	2,4	2,9
Be^{2+}	21,2	14,5	25,4	17,5
Ga^{3+}	2,3	2,6	2,3	2,6
In^{3+}	1,6	1,5	1,6	1,5
Tl^{3+}	2,8	2,8	2,4	2,4
Sn^{4+}	2,7	1,8	2,3	1,6
Ge^{4+}	4,1	8,1	3,4	6,7

Im BeS ist die gemessene Entfernung Be—S 2,10 Å, wenn man mit den WYCKOFFSchen Ionenradien rechnet, erhält man 2,12 Å und mit Atomradien gerechnet 2,11 Å, d. h. dass alle Berechnungen gleiche Ergebnisse geben. Im Falle von ZnS haben wir schon mit anderen Verhältnissen zu tun, die auf verschiedenen Weisen berechneten Entfernungen Zn—S sind voneinander sehr abweichend. Die gemessene Entfernung beträgt 2,35 Å, aus den WYCKOFFSchen Ionenradien ergibt sich ein Wert von 2,65 Å und aus den Atomradien gerechnet ein solcher von 2,36 Å, d. h. der letztere stimmt praktisch mit dem gemessenen Wert überein.

In der Untersuchung der Substituierbarkeitmöglichkeit dieser Art von Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , P^{3+} , As^{3-} , Sb^{3-} und Ag^{1+} haben wir auch die Möglichkeit einer heterovalenten (gekoppelten) Diadochie in Betracht gezogen. Die H_E und H_T Werte der so gewonnenen gekoppelten Substituierungen haben

wir ohne die Substituierungen mit Ag^{1+} in der *Tabelle 11* zusammengefasst. Die Berechnungen haben wir mit den WYCKOFFSchen Ionenradien durchgeführt.

Tabelle 11

Substitution	$x_{Zn} = 1,5$		$x_{Zn} = 1,7$	
	H_{TW}	H_{EW}	H_{TW}	H_{EW}
$\text{Zn}^{2+}\text{S}^{2-} \leftarrow \text{Ga}^{3+}\text{P}^{3-}$	1,7	3,4	1,7	3,4
$\text{Ga}^{3+}\text{As}^{3-}$	2,0	4,0	2,0	4,0
$\text{Ga}^{3+}\text{Sb}^{3-}$	2,8	5,8	2,8	5,8
$\text{In}^{3+}\text{P}^{3-}$	1,1	2,5	1,1	2,5
$\text{In}^{3+}\text{As}^{3-}$	1,3	2,9	1,3	2,9
$\text{In}^{3+}\text{Sb}^{3-}$	2,1	4,2	2,1	4,2
$\text{Tl}^{3+}\text{P}^{3-}$	2,3	4,2	1,9	3,6
$\text{Tl}^{3+}\text{As}^{3-}$	2,5	4,9	2,1	4,2
$\text{Tl}^{3+}\text{Sb}^{3-}$	3,3	7,2	2,9	6,2

Auf Grund dieser Indizes kann mit $\text{In}^{3+}\text{P}^{3-}$ nur eine schwache und mit $\text{In}^{3+}\text{As}^{3-}$, $\text{Ga}^{3+}\text{P}^{3-}$, $\text{Ga}^{3+}\text{As}^{3-}$ und $\text{Tl}^{3+}\text{P}^{3-}$ nur eine sehr schwache Substitution wahrscheinlich gemacht werden.

In der Untersuchung der Substitution des Silbers haben wir ebenfalls die H_E und H_T Werte, die man unter Annahme des Eintrittes von Silberhalogeniden erhalten kann, (mit den WYCKOFFSchen Radien) berechnet und die erhaltenen Werte in der *Tabelle 12* zusammengefasst.

Tabelle 12

Substitution	$x_{Zn} = 1,5$		$x_{Zn} = 1,7$	
	H_{TW}	H_{EW}	H_{TW}	H_{EW}
$\text{Zn}^{2+}\text{S}^{2-} \leftarrow \text{Ag}^{1+}\text{Cl}^{1-}$	1,7	3,2	1,3	2,7
$\text{Ag}^{1+}\text{Br}^{1-}$	1,7	3,4	1,4	2,9
$\text{Ag}^{1+}\text{J}^{1-}$	2,0	4,0	1,7	3,4

Obwohl die Substitutionen noch wahrscheinlich gemacht werden können, sind sie immerhin im allgemeinen ungünstig zu bezeichnen.

Wenn wir nun die oben angeführten Gedankengänge zusammenfassen, kann man im allgemeinen feststellen, dass im Falle von Sphalerit nicht nur die Berechnungen mit den tetraedrischen neutralen Atomradien (oder auch mit den standard tetraedrischen Radien von PAULING—HUGGINS), sondern auch die mit den Ionenradien von WYCKOFF oder GOLDSCHMIDT ziemlich gut der Erfahrung entsprechen. Trotzdem scheint es uns, dass die WYCKOFF-

schen tetraedrischen neutralen oder die PAULING—HUGGINSSchen standard tetraedrischen Radien in der Berechnung der Indizes im allgemeinen zuverlässigere Resultate ergeben, weil die Radien aus Gittern mit tetraedrischer Atomanordnung berechnet wurden.

Es gibt mehrere Minerale, die im *Nickelarsenid-Gittertyp* kristallisieren, so z. B. *Pyrrhotin*, *Eskebornit*, *Nickelin*, *Jaipurit*, *Arit*, *Breithauptit*.

Der NiAs-Gittertypus ist hexagonal, die Metallatome haben 6 metallische und 2 metallische Nachbarn. Im Falle eines $c/a = 1,633$ »idealen« Achsenverhältnisses weisen die B-Atome dichteste hexagonale Kugelpackung auf, in der sich zweierlei, und zwar oktaedrische und tetraedrische Lücken befinden.

Bekanntlich (s. besonders die Untersuchungen von F. LAVES [78], ferner von F. LAVES und H. J. WALLBAUM [79] sowie die Besprechung von R. W. G. WYCKOFF [47]) kann das Gitter der Verbindungen vom NiAs-Gittertypus »mit Defizit« oder »aufgefüllt« sein. In den $A : B = 1 : 1$, d. h. der stöchiometrischen Zusammensetzung AB entsprechenden Verbindungen liegen die A-Atome in den tetraedrischen Lücken der hexagonalen Anionengitter dichtester Raumausfüllung, deren Anzahl mit der B-Atome übereinstimmt. Wenn die Anzahl der A-Atome kleiner als die der B-Atome ist, dann bleibt ein Teil der oktaedrischen Lücken leer, wenn sie aber grösser ist, dann kommt der Überschuss in die tetraedrischen Lücken, deren Anzahl das Doppelte der oktaedrischen Lücken beträgt. Ein Beispiel für den ersteren Fall kann nach F. LAVES der Pyrrhotin mit Schwefelüberschuss von der Zusammensetzung FeS_{1+x} , ferner noch die von $FeSe_{1+x}$ und für den letzteren Fall Fe_3Sb_2 sein. Der Fe-Mangel von FeS_{1+x} kann damit erklärt werden, dass ein Teil der »zweiwertigen« Fe-Atome durch »dreiwertige« Fe-Atome substituiert werden und im Falle von Fe_3Sb_2 das »dreiwertige« negative Sb erscheint [79].

Von den Mineralen mit Nickelarsenid-Gitter betrachten wir nun vom Gesichtspunkte der Diadochie aus das Pyrrhotin. Im Pyrrhotin ist, wie im allgemeinen in den Verbindungen vom NiAs-Typus, in der Bindung neben dem metallischen auch noch ein heteropolarer Teil [79], so dass ein gewisser Versuch für die Bestimmung der Diadochieneigung auf Grund des kovalenten-ionaren Bindungscharakters noch als zulässig erscheint. Dann haben wir mit den für die Verbindungen vom NiAs-Gittertypus angegebenen WYCKOFFschen Radien [47] auf der bereits bekannten Weise H_E -Werte berechnet, wobei auch die im Gittertypus möglichen häufigen speziellen (subtraktive, additive) Substituierbarkeiten in Betracht gezogen worden sind.

In der Literatur ist es hauptsächlich auf Grund der Untersuchungen von H. SCHNEIDERHÖHN und H. MORITZ [80, 81], ferner von J. E. HAWLEY—C. L. LEWIS—W. J. WARK [71] und von V. C. FRYKLUND und R. S. HARNER [85] bekannt, dass im Pyrrhotin Ni, Co, Pd und andere Metalle der Platingruppe, Mn, Cu, Ag, Zn (wahrscheinlich), Pb, Be (wahrscheinlich), Cr, Ti, Sn

(wahrscheinlich), Sb (wahrscheinlich), Se, Te vorhanden sein kann. In der *Tabelle 13* geben wir die H_E -Indizes jener das Fe vertretenden Metalle an, für die WYCKOFF die aus dem Nickelarsenidgittertypus berechneten Radien angegeben hat. *Tabelle 13* enthält nicht nur die H_E -Indizes, die wir aus den einfachen Substituierungen berechnet haben, sondern auch die, die mit der Bildung von leeren Gitterstellen zu erhalten sind. In der *Tabelle 14* sehen wir »Anionen«-Substituierungen und wir haben noch für mehrere Atompaare H_E Werte mit gekoppelter aber normaler Substituierung berechnet. Diese letzteren sind in *Tabelle 15* zusammengefasst.

Tabelle 13

Substitution	H_E
FeII \leftarrow CrII	1,2
NiII	1,3
CoII	1,4
PdII	1,4
MnII	2,0
CrII	1,2
PdIII	1,5
PtIII	1,7
FeIII	1,6

Tabelle 14

Substitution	H_E
S'' \leftarrow Se''	1,5
Te''	2,6

Tabelle 15

Substitution	H_E
FeS \leftarrow CrAs	2,8
CrSb	4,9
MnAs	2,7
MnSb	4,6
FeAs	3,7
FeSb	6,5
CoAs	3,5
CoSb	6,2
NiAs	3,8
NiSb	6,6
PdAs	3,4
PdSb	5,9
PtAs	3,9
PtSb	6,8

Die H_E -Werte der einfachen »Kationen«-Substituierungen scheinen mit Ausnahme von Cr in einer ziemlich guten Übereinstimmung mit der Erfahrung zu sein; im Falle von Co und Ni kann aber nicht eine so starke Substitution beobachtet werden, wie das durch den H_E gezeigt wird. Die S'' \leftarrow Se'' bzw. Te'' Substituierbarkeitswahrscheinlichkeiten kann als eine entsprechende beurteilt werden. Die H_E -Werte der gekoppelten Substitutionen zeigen entweder das Fehlen der Substituierbarkeit oder aber eine im allgemeinen nur schwache Wahrscheinlichkeit der Substituierbarkeit an. Über diese Substituierungen stehen uns noch kaum Angaben zur Verfügung. Schon das Auftreten des metallischen Bindungsteiles scheint im allgemeinen im

Pyrrhotin in den Indizes, die man auf die ionare—kovalente Bindung aufgebaut hat, eine gewisse Störung zu verursachen.

Betrachten wir nun etwas die Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit auch im *Pyrit*. Das Pyritgitter ist ebenfalls ein sehr verbreiteter Typ. Seiner Struktur nach kann es als ein Steinsalzgitter bezeichnet werden, in welchem an der Stelle der Natriumatome sich Eisen- (oder andere Metall-) Atome befinden und die Stellen der Chlorionen von einem sich berührenden Schwefelatompaar eingenommen werden. Ein jedes von den Metallatomen wird von sechs Metalloid- (nicht Metall-) Nachbarn umgeben, die die Ecken eines beinahe regelmässigen Oktaeders einnehmen und jedes Metalloidatom besitzt drei Metall- und einen Metalloidnachbarn. Die Minerale, die in diesem Gitter kristallisieren, besitzen mit Ausnahme des Hauerit (MnS) schon halbmetalische Eigenschaften. L. PAULING und M. L. HUGGINS [83] geben für die Metalle im Pyritgittertypus sogenannte standard oktaedrische Radien an. Für die Metalloide können ihre standard tetraedrischen Radien oder aber die WYCKOFFSchen tetraedrischen neutralen Atomradien angewandt werden. PAULING und HUGGINS haben in ihren Berechnungen die standard tetraedrischen Radien angewandt, worin auch wir ihnen hier folgten.

Die PAULING—HUGGINSSchen standard oktaedrischen Radien können wir aber nicht nur im Falle von Verbindungen des Pyrittypus, sondern auch bei den Mineralien verwenden, die mit Gitter des Kobaltintypus und des Markasittypus kristallisieren. (Im Kobaltintypus tritt an die Stelle des einen S des S—S-Paares ein As oder Sb. In allen diesen Typen kristallisieren mehrere Minerale.)

Für die aus Pyrit (oder Markasit) bekannten zahlreichen Substituierungen haben wir die H_E -Indizes auf Grund der PAULING—HUGGINSSchen standard oktaedrischen (für die Metallatome) und auf den der standard tetraedrischen (für die Metalloidatome, für die »Anionen«) Radien berechnet. Im Falle der einfachen Substitution erhält man auch hier den Wert von H_E als Produkt des Volumenquotienten und der reduzierten Elektronegativitätenquotienten. Im Falle des Eintrittes eines Atoms, dessen »Wertigkeit« von der Atome von FeS_2 abweicht, haben wir, wie wir das bereits im Falle des Sphalerits und Pyrrhotins gesehen haben, mit einer gekoppelten Substitution gerechnet. Die Literatur führt aus dem Pyrit hauptsächlich Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Au, Ag, Platinmetalle, Se, und As an (s. z. B. die Angaben bei den einzelnen Elementen im Buch Geochemistry von K. RANKAMA und TH. G. SAHAMA [55]).

Die für die ionaren—kovalenten Bindungen aufgebaute Berechnung ist infolge der Übergänge in den metallischen Charakter wahrscheinlich auch hier schon als weniger zuverlässlich anzusehen. In der *Tabelle 16* geben wir die H_E -Werte der einfachen und der *Tabelle 17* die H_E -bzw. auch die H_T -Werte der gekoppelten Substitutionen an.

Tabelle 16

Substitution	H_E
$\text{FeII} \leftarrow \text{FeII}$	1,0
CoII	1,3
NiII	1,5
RuII	1,8
OsII	1,8
RhII	2,3
MnII	2,5

Tabelle 17

Substitution	H_T	H_E
$\text{FeII} \leftarrow \text{FeIIS}$	1,0	1,0
PdIVAs	1,8	3,6
PdIVSb	3,4	6,2
PtIVP	1,6	2,9
PtIVAs	2,0	3,8
PtIVSb	3,6	6,7
AuIVAs	2,7	5,4
AuIVSb	4,3	9,4

Aus der Tabelle der einfachen Substitutionen ist es zu ersehen, dass die Möglichkeit eines diadochen Eintrittes von Co, Ni, Ru, Os, Rh und Mn auf Grund der H_E -Werte als wahrscheinlich zu betrachten ist. Am günstigsten ist dieser Wert für Co und er wird bis zum Mn der Reihenfolge nach immer ungünstiger. Aus den gekoppelten Substitutionen ist noch die Wahrscheinlichkeit der Substituierbarkeit von Pd, Pt, P und As zu entnehmen. Auf Grund der Werte in der Tabelle 6 (welche allerdings auf Grund der WYCKOFF'schen tetraedrischen neutralen Atomradien berechnet wurden) kann eine gute Substituierbarkeit für das Se und eine bereits sehr schwache für das Te wahrscheinlich gemacht werden. Von den aus dem Pyrit angeführten Spurenelementen kann der diadoche Eintritt des Au auf Grund der gekoppelten Substitutionen nicht wahrscheinlich gemacht werden. Cu und Ag konnten wir an Mangel der Radiusangaben nicht berechnen, die diadoche Substitutionswahrscheinlichkeit der übrigen Spurenelemente wird durch die H_E -Indizes unterstützt, Au und Ag können wahrscheinlich als feine mechanische Legierungseinschlüsse des Pyrits aufgefasst werden (erzmikroskopisch nachgewiesen!), während das Cu aus Chalkopyritverunreinigung ebenfalls vom Einschlusscharakter herkommen kann.

4. Schlussergänzungen

Nachdem wir unsere Substituierbarkeitsindizes sowie ihren Gebrauch besprochen haben, können wir behaupten, dass sie eher einen statischeren Charakter besitzten, wie darauf übrigens in seinem Buche, wo er auch die Rolle unserer früheren Indizes in der Substituierung der Spurenelemente behandelt, E. SZÁDECZKY-KARDOSS schon hingewiesen hat [34]. Von energetischen Überlegungen haben wir vorläufig abgesehen, wobei wir aber natürlich die grosse Bedeutung der energetischen Rechnungen für die Beurteilung

der Vorgänge der Kristallisation, besonders in der Ausbildung der Reihenfolge der Substituierungen, ja sogar in vielen Fällen der Substituierungen selbst anerkennen.

Den speziellen *Einfluss des Gitters* auf die Diadochie, abgesehen von den allgemeinen Typen — Ionengitter, Atomgitter — und von den damit zusammenhängenden speziellen Radien — Ionenradien, verschiedene Atomradien — nehmen unsere Indizes nicht wahr, übrigens scheint es so zu sein, dass man in den meisten Fällen auch nicht einen derartigen speziellen Einfluss berücksichtigen muss. Besonders bezieht sich das auf die Ionengitter, obwohl auch bei ihnen spezielle Fälle vorkommen können. Als solcher kann z. B. die schwache Diadochie von $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Sr}^{2+}$ oder sogar ihr vollkommenes Fehlen

Tabelle I

Die Elektronegativitäten von L. PAULING mit Ergänzungen (hauptsächlich) von M. HAÏSSINSKY
Die Werte in Klammern sind nur geschätzt

Ac	1,0	Eu	(1,1)	N	3,0	Si	1,8
Ag	1,8	F	4,0	Na	0,9	Sm	(1,1)
Al	1,5	Fe^2	1,65	Nb	1,6	Sn^2	1,65
As	2,0	Fe^3	1,8	Nd	(1,1)	Sn^4	1,8
Au^{1+}	2,3	Ga	1,6	Ni	1,7	Sr	1,0
Au^{3+}	2,9	Gd	(1,1)	O	3,5	Ta	1,4
B	2,0	Ge	1,7	Os	2,1	Tb	(1,2)
Ba	0,85	H	2,1	P	2,1	Te	2,1
Be	1,5	Hf	1,3	Pa	1,4	Th	1,1
Bi	1,8	Hg^1	1,8	Pb^2	1,6	Ti^3	(1,5)
Br	2,8	Hg^2	1,9	Pb^4	1,8	Ti^4	1,6
C	2,5	Ho	(1,2)	Pd	2,0	Ti^1	1,5
Ca	1,0	J	2,6	Pm	(1,1)	Ti^3	1,9
Cd	1,5	In	1,6	Pr	1,1	Tm	(1,2)
Ce^3	1,05	Ir	2,1	Pt	2,1	U^4	1,3
Cl	3,0	K	0,8	Ra	0,8	V^3	1,35
Co	1,7	La	1,1	Rb	0,8	V^4	1,65
Cr^2	1,5	Li	1,0	Rh	2,1	V^5	1,8
Cr^3	1,6	Lu	(1,2)	Ru	2,05	W^4	1,6
Cr^6	2,1	Mg	1,2	S	2,5	W^6	2,1
Cs	0,7	Mn^2	1,4	Sb^3	1,8	Y	1,2
Cu^1	1,8	Mn^3	1,5	Sb^5	2,1	Yb	(1,2)
Cu^2	2,0	Mn^7	2,3	Sc	1,3	Zn	1,5
Dy	(1,2)	Mo^4	1,6	Se	2,3	Zr	1,4
Er	(1,2)	Mo^6	2,1				

trotz eines sehr guten H_E -Index im Diopsid sein. Dieser Fall wurde von P. ESKOLA [86] bereits im Jahre 1922 beobachtet. Es wurde von ihm darauf hingewiesen, dass es keinen Strontiumdiopsid gibt, ferner dass »in those compounds in which the lime may possibly be replaced by magnesia and ferrous oxide it cannot be replaced by strontia or baryta«. Diese Erscheinung kann dadurch erklärt werden, dass im Diopsid das mit dem Ca^{2+} -Kation strukturell gleichwertige und in ähnlich bedeutender Menge vorhandene Mg^{2+} -Kation so klein ist, dass in Anbetracht seiner grossen Menge und dadurch der grossen Rolle, die es in der Regelung des Gittermasses spielt, den Eintritt von solchen Kationen, die wesentlich grösser sind als Ca^{2+} , die allerdings an die Stelle von Ca^{2+} grundsätzlich eintreten könnten, nicht mehr zulässt. In diesem Fall ist also sozusagen der H_E -Index der $\text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Sr}^{2+}$ Substituierbarkeit für die Eintrittsmöglichkeit von Sr^{2+} massgebend. Mit den WYCKOFFSchen Ionenradien berechnet beträgt er 4,7, also die Wahrscheinlichkeit der Diadochie ist schlecht. In allen solchen speziellen Fällen müssen wir übrigens die Lage einzeln abwägen.

Wir möchten zum Schluss noch erwähnen, dass unsere Formeln nicht unmittelbar einen streng physikalischen Sinn beanspruchen, sie dienen nur dazu, um eine formelartige Berechnung der beobachteten Substitutionsercheinungen annähernd zu ermöglichen.

Die Rechnungen zur vorliegenden Arbeit haben die Herren Assistenten P. KISHÁZI und I. BOLDIZSÁR ausgeführt. Ich möchte auch hier für ihre Mühewaltung herzlich danken.

SCHRIFTTUM

1. GOLDSCHMIDT, V. M.: The principles of distribution of chemical elements and rocks. Journ. Chem. Soc., 1937, 655—673.
2. BIJVOET, J. M., KOLKMEIJER, N. H. und MACGILLAVRY, C. H.: Röntgenanalysen von Krystallen. 1940. 163.
3. VENDEL, M.: Zusammenhänge zwischen Gesteinsprovinzen und Metallprovinzen. Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem bányá- és kohómérnöki osztályának Közleményei. Mitteilungen der berg- und hüttenmännischen Abteilung der Universität für technische und Wirtschaftswiss. Sopron, 17, 206—324. 1948—49.
4. SULLIVAN, C. J.: Ore and granitization. Econ. Geol., 43, 411—498. 1943.
5. SULLIVAN, C. J.: Ore and granitization. Discussion. Econ. Geol., 44, 336—345. 1949.
6. WILSON, H. D. B.: Geology and geochemistry of base metal deposits. Econ. Geol., 48, 370—407. 1953.
7. VENDEL, M.: Ionok és atomok helyettesíthetősége geokémiai szempontból. Magyar Tud. Akad. Műszaki Osztályának Közleményei. 14, 159—208. 1954. — Die Substituierbarkeit der Ionen und Atomen von geochemischem Gesichtspunkte. Acta Geologica, 3, 245—300. 1955.
8. VENDEL, M.: Zusammenhänge zwischen der Substituierbarkeit der Ionen und der Lagerstättenbildung. Berg- und hüttenmänn. Monatshefte, 101, 44—45. 1956.
9. VENDEL, M. und FRAUENHOFFER, KR. (Chr): Ionensubstituierbarkeitindizes für Ionenkristalle berechnet auf Grund der Pauling-Ahrenschen Ionenradien. Mitteil. d. Fakultäten f. Bergingenieure und Geoingenieure. Sopron, 11, 191—207. 1955.
10. STRUNZ, H.: Titanit und Tilasit. Über die Verwandtschaft der Silikate mit den Phosphaten. Z. f. Krist., 96, 7—14. 1936.

11. STRUNZ, H.: Isotypie und Isomorphie. (I. Mitteilung zur Kristallochemie). Die Naturwissenschaften, **30**, 520—531. 1942.
12. NIGGLI, P.: Mineralogische Probleme der Kristallstruktur. Leipzig, 1938.
13. STRUNZ, H.: Mineralogische Tabellen. 2. Auflage. 1949.
14. ZAMBONINI, F.: L'isomorfismo dell'albite con l'anortite Nota I. Rendiconti, Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, **XXXI**, 295—301.
15. SAUKOW, A. A.: Geochemie. 1953.
16. GOLDSCHMIDT, V. M.: Geochemische Verteilungsgesetze. 1926. VII. 89.
17. HÄGG, J.: Solid solutions with a varying number of atoms in the unit cell. Z. f. Krist., **91**, 114—122. 1935.
18. ZINTL, E. und UDGÄRDH, A.: Über die Mischkristallbildung zwischen einigen salzartigen Fluoriden von verschiedenem Formeltypus. Z. anorg. u. allg. Chem. **240**, 150—156. 1939.
19. NÁRAY-SZABÓ, I.: Kristálykémiá. Budapest, 1944.
20. STROCK, L. W.: Classification of crystal structures with defect lattices. Z. f. Krist., **93**, 285—311. 1936.
21. ZAMBONINI, F. und LAVES, F.: Über die Kristallstruktur des Li_3PO_4 und seine Beziehung zum Strukturtyp des Olivins. Z. f. Krist. **83**, 26—28. 1932.
22. BRAGG, W. L. und BROWN, G. B.: Die Struktur des Olivins. Z. f. Krist., **63**, 538—556. 1926.
23. SUNDIUS, N.: The classification of the Hornblendes and the solid solutions in the Amphibolgroup. Sveriges Geologiska Undersökning. Årsbok, **40**, 1—36. 1946.
24. TAYLOR, W. H.: The structure of sillimanite and mullite. Z. f. Krist., **68**, 503—521. 1929.
25. POSNJAK, E. and GREIG, J. W.: Notes on the X-ray diffraction patterns of mullite. Journ. Amer. Ceram. Soc., **16**, 569—583. 1933. Ref. Strukturber. III. 515—516. 1933—35.
26. GOLDSCHMIDT, V. M.: Über die kristallchemischen Beziehungen zwischen Gallium und Aluminium, Germanium und Silicium. Norsk. Geologisk. Tidsskrift, **12**, 248—264. 1931.
27. AHRENS, L. H.: The use of the ionization potentials. Part. II. Anionaffinity and geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta, **3**, 1—33. 1953.
28. EITEL, W.: The physical chemistry of the silicates. 1954. 71.
29. FERSMAN, A. E.: Energy indices in geochemistry. C. R. Acad. Sci. URSS. **2**, 266—269. 1935.
30. FERSMAN, A. E.: The EK System. C. R. Acad. Sci. URSS **2**, 564—566. 1935.
31. DOERFFEL, KL.: Das System der Ionenenergien. Freiburger Forschungshefte., C. **20**, 9—104. 1956.
32. LEUTWEIN, F. und DOERFFEL, KL.: Über einige Verfahren zur theoretischen Klärung geochemischer Prozesse unter besonderer Berücksichtigung der Gitterenergie. Geologie, **2**, 65—100. 1956.
33. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Vorläufiges über Anionpotentiale u. Verbindungspotentiale. Acta. Geol. Acad. Sci. Hung. **2**, 285—299. 1954.
34. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Geokémia. 1955.
35. PAULING, L.: The nature of the chemical bond. 1948.
36. PAULING, L.: General Chemistry. 1953.
37. PAULING, L.: College Chemistry. 2. ed. 1955.
38. WELLS, A. F.: Structural inorganic chemistry. 2. ed. 1950.
39. FYFE, W. S.: Isomorphism and bond type. Amer. Miner., **36**, 538—542. 1951.
40. RAMBERG, H.: Chemical bonds and distribution of cations in silicates. Journ. Geol. **60**, 331—355. 1952.
41. GRUNER, J. W.: An attempt to average silicates in the order of reaction energies at relatively low temperatures. Amer. Mineral., **35**, 137—148. 1950.
42. RINGWOOD, R. E.: The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization. Part I. The influence of electronegativity. Geochim. Cosmochim. Acta, **7**, 189—202. Part II. The role of complex formation. Ibid. 242—254. 1955.
43. FYFE, W. S.: The problem of bond type. Amer. Miner., **39**, 991—1004. 1954.
44. HAÏSSINSKY, M.: Échelle des électronégativités de Pauling et chaleurs de formation des composés inorganiques. Journ. de Physique et le Radium, **7**, 7—11. 1946.
45. GOLDSCHMIDT, V. M.: Kristallchemie. Handb. d. Naturwiss. 2. Aufl. (Leipzig) 1934. 5.
46. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Kalium Anhangband. 1942. System-Nummer 22. 7—9.
47. WYCKOFF, R. W. G.: Crystal Structures. 1948.
48. JÄNECKE, E.: Über die Umwandlungerscheinungen der isomorphen Mischungen von KCl-NaCl und AgCl-NaCl und deren vollständiges Zustandsdiagramm. Z. phys. Chemie, **90**, 297—312. 1915.
49. HAVIGHURST, R. J., MACK, E. JR und BLAKE F. C.: Feste Lösungen der Alkali- und Ammoniumhalogenide. Journ. Am. Soc., **47**, 29—43. 1925.

50. THOMAS, E. B. and WOOD, I. J.: A study of some reactions between dry inorganic salts. Journ. Am. Chem. Soc., **56**, 92—97. 1934.
51. GOSSNER, B.: Untersuchung polymorpher Körper. Z. f. Krist., **38**, 110—168. 1904.
52. EITEL, W.: Über Entmischungsdispersioide in anisotropen Medien. Centralbl. f. Min., **1919**, 173—183.
53. BARTH, T. und LUNDE, G.: Der Unterschied der Gitterkonstanten von Steinsalz und von chemisch reinem Natriumchlorid. Z. f. phys. Chemie., **1927**, 126—422.
54. RINNE, F.: Bemerkungen zur orientierenden Wirkung der Kristallfelder des Steinsalzes und des Sylvins. Centralbl. f. Min., **1921**, 577—580.
55. RANKAMA, K. and SAHAMA, TH. G.: Geochemistry. 2. Impr. 1952.
56. GRAHMANN, W.: Über Barytcoelestin und das Verhältnis von Anhydrit zu Coelestin und Baryt. N. Jb. f. Min. etc., **1920**, 1—23.
57. WAGER, L. R. and MITCHELL, R. L.: The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma. — A further study of the Skaergaard intrusion. East Greenland. Geochim. Cosmochim. Acta, **1**, 129—208. 1951.
58. GOLDSCHMIDT, V. M.: Geochemistry. 1954.
59. BROOMÉ, B. H.: Röntgenographische Untersuchung einiger Mischkristalle der Systeme (Na, Ag) Cl und K(Cl, Br). Z. anorg. Chemie., **143**, 60—75. 1925.
60. LE BLANC, M. und QUENSTÄDT, J.: Auflösungsversuche an NaCl-AgCl-Mischkristallen in Pyridin sowie Kristallanalysen dieser Mischkristalle mittels Röntgenstrahlen. Z. phys. Chemie., **150**, A. 321—348. 1930.
61. LEHMANN, O.: Mikrophysikalische Untersuchungen. Z. Krist., **12**, 377—410. 1887.
62. DOELTER, C.: Baryt. Handbuch der Mineralchemie, IV. 2, 251—252. 1929.
63. SIEGL, W.: Über den Plumbocalcit von Tsumeb, nebst Beiträgen zur Kenntnis des Tarnowitzites. Z. f. Krist., **99**, A. 95—121. 1938.
64. O'DANIEL, H.: Ein neues Tarnowitzitvorkommen von Tsumeb-Otavi und die Frage der wechselseitigen isomorphen Verteilung von Ca und Pb. Z. f. Krist., **74**, 333—362. 1930.
65. MACHATSCHKI, F.: Synthese des Durangites $\text{NaAlF(AsO}_4\text{)}$. Z. f. Krist. **103**, 221—227. 1941.
66. SCHROLL, E.: Über das Vorkommen einiger Spurenmetalle in Blei-Zink-Erzen der ost-alpinen Metallprovinz. Tscherma's min. petr. Mitt. 3. Folge. **5**, 183—208. 1955.
67. HABERLANDT, H. und SCHROLL, E.: Über den Wert oder Unwert der Spurenelement-Analyse für die Lagerstättenforschung, Mineralogenese und Petrogenese. Tscherma's min. petr. Mitt. 3. Folge. **5**, 110—122. 1954.
68. OFTEDAL, I.: Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineralien norwegischer zinkblendeführender Vorkommen. Skrifter utgitt av Norske Videnskaps-Akad. Oslo. I. Mat. — naturw. Kl. No. **8**, 103.
69. STOIBER, R. E.: Minor elements in sphalerites. Econ. Geol., **35**, 501—519. 1940.
70. WARREN, H. V. and THOMPSON, R. V.: Sphalerites from Western Canada. Econ. Geol. **40**, 309—335. 1945.
71. HAWLEY, J. E., LEWIS, C. L. and WARK, W. J.: Spectrographic study of platinum and palladium in common sulphides and arsenides of the Sudbury District. Ontario. Econ. Geol. **46**, 149—162. 1951.
72. ALTSCHÜLLER, A. P.: The electronegativities and some electronaffinities of copper, zinc and gallium subgroup elements. Journ. Chem. Phys. **22**, 765. 1954.
73. SEEBACH, M.: Zinkblende. Handbuch der Mineralchemie. IV. 1. 304—328. 1926.
BRANNER, J. C.: Trans. Amer. Inst. Eng. **31**, 572. 1902.
74. MORRIS, D. F. C. and BREWER, F. M.: The occurrence of gallium in blende. Geochim. Cosmochim. Acta, **5**, 134—141. 1954.
75. HAHN, H. und KLINGER, W.: Über die Kristallstrukturen von Ga_2S_3 und Ga_2Se_3 und Ga_2Te_3 . Z. anorg. Chemie, **259**, 135—142. 1949.
76. BREWER, F. M., COX, J. D. and MORRIS, D. F. C.: The occurrence of Germanium in blende. Geochim. Cosmochim. Acta, **8**, 131—136. 1955.
77. ZACHARIASEN, W. H.: The crystal lattice of germano sulphide, GeS . Phys. Rev., **40**, 917—922. 1917.
78. LAVES, F.: Die Bau-Zusammenhänge innerhalb der Kristallstruktur I—II. Z. f. Krist., **73**, 202—274, 275—324. 1930.
79. LAVES, F. und WALLBAUM, H. J.: Über einige neue Vertreter des NiAs-Typs und ihre kristallchemische Bedeutung. Z. f. angew. Miner. **4**, 17—46. 1943.
80. SCHNEIDERHÖHN, H. und MORITZ, H.: Die Oxydationszone im platinführenden Sulfid-pyroxenit (Merensky Reef) des Bushwelds in Transvaal. Centralbl. f. Min. **1939**, A. 1—12.

81. SCHNEIDERHÖHN, H. und MORITZ, H.: Extraktionsversuche mit Aufbereitungsabgängen und Erzen aus der Oxydationszone der platinführenden Sulfidpyroxenite des Merensky Reefs in Bushveld, Transvaal. Metallwirtschaft, **18**, 211—216. 1939.
82. STRUNZ, H.: Mineralien der Descloizitgruppe. Z. f. Krist., **101**, 496—506. 1939.
83. PAULING, L. and HUGGINS, M. L.: Covalent radii of atoms and interatomic distances in crystals containing electron-pair bonds. Z. f. Krist., **87**, 205—238. 1934.
84. FRYKLUND, V. C. jr. and FLETCHER, J. D.: Geochemistry of sphalerite from the Star mine, Coeur d'Alène District, Idaho. Econ. Geol., **51**, 223—247. 1956.
85. FRYKLUND, V. C. jr. and HARNER, R. S.: Comments on minor elements in pyrrhotite. Econ. Geol., **50**, 339—344. 1955.
86. ESKOLA, P.: The silicates of strontium and barium. Amer. Journ. Sci. Ser. **4**, **5**, 331—375. 1922.
87. HABERLANDT, H.: Die systematische Grundlage und die Fortschritte in der Erforschung der Spurenelemente als geochemische Leitelemente in Mineralien und Erzen. Fortschr. d. Miner., **31**, 76—89. 1953.
88. LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Aufl. Bd. 1. Teil. 4. 1955. 521.
89. SCHIEBOLD, E.: Über die Isomorphie der Feldspatminerale. Neues Jahrb. Min. Geol., Beilage-Bd. **64**, A. p. 251—319. 1931.
90. HANNAY, N. B.—SMYTH, C. P.: The dipole moment of hydrogen fluoride and the ionic character of bonds. Journ. Amer. Chem. Soc., **48**, 171—173. 1946.

THE REPLACEABILITY OF IONS AND ATOMS FROM THE GEOCHEMICAL POINT OF VIEW

II. ON THE APPROXIMATE DETERMINATION OF THE TENDENCY TO DIADOCY

M. VENDEL

Abstract

The author emphasizes the importance of diadochy in the formation of ore deposits and especially of deposits of magmatic origin and in this connection, depending also on his former investigations executed in this line, draws the attention to the utility of expressing the tendency to diadochy of chemical elements by numerical values, which could further the estimation of the intensity of filtering processes, taking place in the course of crystallization and playing an important role in the enrichment of elements. Consequently, on the basis of the volume of ions (in the case of ionic lattices) or of atoms (in the case of atomic lattices, with the exception of metallic lattices), as well as of the electronegativities of PAULING he made an attempt at the numerical expression of the tendency to diadochy of ions and atoms. In the weaker or stronger tendency to diadochy the volume of the substituting particles and the quality of the bond must be considered to be fundamental; as both factors can be characterized by numerical values meeting the requirements of practice, the author was of the opinion that by their assistance the formation of the indices expressing the probability of the substitution will prove to be possible. The index of the probability of substitution has been formed in the case of an isovalent substitution simply as the product of the volumetric quotient of the particle (ion, atom) to be substituted and the substituting particle (putting the greater value always into the numerator) and of the so-called reduced electronegativity relationship. The reduced electronegativity relationship is essentially also a quotient and is formed in such a manner that from the electronegativities of the particle (ion, atom) to be substituted and of the substituting particle the lesser is considered to be equal to 1 and the greater is increased or decreased by the value required to complete the lesser value to 1, then the latter value is put into the numerator and 1 into the denominator and a new quotient is formed. This quotient is the reduced electronegativity quotient, multiplying which by the volumetric quotient the index of the probable tendency to diadochy is obtained. In accordance with our assumption the lesser or greater divergence of this index from 1 renders a lesser or greater tendency to diadochy probable. By forming the reduced electronegativity quotient in this manner it could be attained that in the case of two partners (the partner to be substituted and the substituting one) of any electronegativity, but of equal electronegativity differences the value modifying the ionicity of the bond remains always the same. After enumerating the chief types of substitutions, the author demonstrates the utility of such indices on definite examples, not only in isovalent, but also in heterovalent and even additive and subtractive substitutions, both in ionic lattices and in common — substantially

homopolar — atomic lattices. In the case of heterovalent bonded substitutions the indices of the probability of substitution were formed from the product of the volumetric quotients computed separately for every pair consisting of particles to be substituted and substituting particles, and of the reduced electronegativity relationship, while the formulas applied in heterovalent subtractive and additive substitutions have been indicated by converting them from the above mentioned formulas in an adequate sense.

The acceptability from the practical point of view of the procedure applied in the forming of the indices, viz. of the forming of products from the volumetric quotient and the reduced electronegativity relationship, that is our supposition that these factors exert an approximately equal influence on the development of the tendency to diadochy, is demonstrated on examples.

ЗАМЕЩАЕМОСТЬ ИОНОВ И АТОМОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ГЕОХИМИИ

II. О ПРИБЛИЖЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ДИАДОХСКОЙ СКЛОННОСТИ

М. ВЕНДЕЛЬ

Резюме

Автор подчеркивает значение диадохии в образовании залежей, а особенно залежей магматического происхождения и в связи с этим, опираясь на свои прежние исследования такого же направления, указывает на то, до какой степени является полезным выражение диадохской склонности элементов численными величинами; указанные величины благоприятствуют обсуждению интенсивности процессов фильтрации элементов, имеющих место в течение кристаллизации и играющих важную роль в обогащении элементов. С целью этого, на основании объема ионов (в случае ионных решеток) или атомов (в случае атомных решеток, за исключением металлических решеток) и электроотрицательности Паулинга была сделана попытка нумерического выражения диадохской склонности ионов и атомов. В слабой или сильной диадохской склонности основоположными являются объем заменяющих частиц и качество связи и так как оба фактора могут быть характеризованы удовлетворительными с практической точки зрения численными величинами, образование показателей, выражающих вероятность замещения, при их помощи оказалось возможным. Показатель вероятности замещаемости при изовалентном замещении был образован автором просто как произведение объемного частного замещаемой и замещающей частицы (иона, атома, поставляя большее число всегда в числитель) и т. н. редуцированного отношения электроотрицательности. Редуцированное отношение электроотрицательности по существу также является частным и образуется так, что из электроотрицательностей замещаемой и замещающей частицы (иона, атома) меньшая считается равной 1, а большая повышается или уменьшается на ту величину, которая требовалась для дополнения меньшей электроотрицательности до величины 1; поставляя последнюю величину в числитель, а 1 в знаменатель, получается новое частное. Это частное представляет собой частное редуцированной электроотрицательности, умножая которое на объемное частное, получается показатель, представляющий собой вероятность диадохской склонности. По нашему предположению меньшее или большее отклонение этого показателя от величины 1 отмечает меньшую или большую диадохскую склонность. При образовании редуцированного частного электроотрицательности указанным путем мы могли достигнуть того, чтобы в случае двух (замещаемого и замещающего) партнеров какой либо электроотрицательности, но одинаковой разности электроотрицательности, величина, изменяющая ионность связи, всегда осталась идентичной. Перебирая основные типы замещений, использование показателей доказывалось на определенных примерах не только при изовалентных, но также гетеровалентных связанных и даже аддиционных и субстракционных замещениях, как в ионных, так и в обыкновенных — по существу гомеополлярных — атомных решетках. При гетеровалентных связанных замещениях показатели вероятности замещаемости образуются из произведения рассчитанных отдельно для каждой пары замещаемых-замещающих частиц объемных частных и редуцированных отношений электроотрицательности, а формулы, используемые при гетеровалентных субстракционных и аддиционных замещениях, были преобразованы — по смыслу — из предыдущих.

Пригодность к практическому использованию примененного для образования показателей способа, а именно образования произведений из объемного частного и редуцированного отношения электроотрицательности и наши соображения, по которым каждый из них оказывает практически приблизительно одинаковое влияние на формирование диадохской склонности, доказываются на примерах.

DIE ROLLE DER ÖLFELDWÄSSER BEI DER AKKUMULATION UND VERTEILUNG DER CHEMISCHEN ELEMENTE

Von

V. ZYKA

GEOLOGISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT BRNO, TSCHECHOSLOWAKEI

(Eingegangen am 14. Juni 1957)

Die Ölfeldwässer haben in der Erdkruste weit grössere Verbreitung, als bisher angenommen wurde und stehen quantitativ sowie in Bezug auf die geographische flächenmässige Ausdehnung unter den mineralisierten Wässern der Erdkruste an führender Stelle. Wegen ihres aussergewöhnlichen Charakters und ihrer Eigenschaften spielen diese Wässer bei der Akkumulation einer ganzen Reihe von wichtigen chemischen Elementen eine bedeutende Rolle.

Schon die blosse Tatsache ihrer Existenz und ihre ungewöhnliche Verbreitung wird durch Ansammlungen einer Reihe von Elementen, wie Na, K, Cl, Br, J, B, Sr, Ra, U, V. usw. (erste Akkumulationsphase) charakterisiert. In der zweiten Akkumulationsphase hat die biogene Sulfatreduktion dieser Wässer grosse Bedeutung, denn sie ist eine der wichtigsten der in der Erdkruste vor sich gehenden Reaktionen. In dieser Phase konnten daher unter günstigen Bedingungen wirtschaftlich wertvolle Lagerstätten von Schwefel sowie sedimentären und »hydrothermalen« Sulfiden entstehen.

Die dritte Phase endlich wird durch eine weitere wichtige Reaktion gegeben, die durch das Vermischen der natriumbikarbonatischen Ölfeldwässer mit vadosen kalzium- oder ferrosulfatischem Wasser bedingt wird. Im erstgenannten Fall entstanden mächtige Lagerstätten von Travertinen (angereichert eventuell durch radioaktive oder andere Elemente), im zweitgenannten Fall konnten Siderit- oder Limonitlagerstätten usw. gebildet werden.

Die Ölfeldwässer konnten ausserdem auch in hohem Mass die chemische Zusammensetzung der Sediment- und Eruptivgesteine beeinflussen und weiter auch die Entstehung der grossen Akkumulationen einiger Salze, vor allem von Natriumsulfaten, in den Böden verursachen. Die Bedeutung der Ölfeldwässer für die sich in der Erdkruste abspielenden Prozesse konnte noch nicht richtig gewertet werden, denn man betrachtete ihr Vorkommen bisher eher als eine anomale Erscheinung, obwohl diese Wässer einen gewöhnlichen, gesetzmässigen, geographisch sehr verbreiteten und quantitativ wichtigen Bestandteil der Erdkruste bilden.

I. Einführung

In den Jahren 1947—1955 befasste ich mich mit systematischen geochemischen Untersuchungen der tschechoslowakischen Mineralwässer, welche Untersuchungen ich auch auf eine Reihe der bekanntesten Mineralquellen einiger Staaten der Volksdemokratien, in die ich Studienreisen unternahm, ausdehnen konnte, so dass mir nunmehr zur weiteren Bearbeitung reiches hydrogeochemisches Material zur Verfügung steht.

Das Ziel meiner vorliegenden Arbeit ist die Abgrenzung der einzelnen hydrogeochemischen Zonen (Provinzen), sowie die Festsetzung der einstigen und heutigen Beziehungen zwischen dem Wasser und den Lagerstätten von nutzbaren Rohstoffen, vor allem Salzen, Bitumina und Erzen. Ich beschränke mich in dieser Arbeit auf die interessantesten Probleme, die hauptsächlich die festgestellte und vorausgesetzte Beteiligung der Ölfeldwässer an der

Konzentration und Verteilung der chemischen Elemente in den oberen Schichten der Erdkruste betreffen.

Die Wässer der Erdöllagerstätten verhalten sich bei weitem nicht so statisch, als bisher angenommen wurde. Die Existenz des Erdölwassertyps ist in der ersten Phase (vom Beginn der Sedimentation des organischen Materials bis zur Bildung der flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffe) durch die Anhäufung folgender Elemente im Wasser gekennzeichnet: Na, Cl, J, Br, B, V, Ra, U und vielleicht auch Sr, Ba, F usw.

Die zweite Phase (die spätere Periode der Existenz des Wassers) ist dann je nach den örtlichen geologischen und geochemischen Bedingungen durch Anhäufung von Schwefel im Hangenden der Erdöllagerstätten oder an deren Rand, durch Bildung von sulfidischen Erzen, durch Sedimentation enormer Massen von Travertin und endlich durch Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung der Sedimentgesteine und manchmal auch der Eruptivgesteine gekennzeichnet. Diese Phase darf allerdings nicht verallgemeinert werden; jedem einzelnen Fall entsprechen ganz spezifische geologische und geochemische Bedingungen.

II. Die primäre Akkumulation der chemischen Elemente in den Ölfeldwässern

Die salzigen Wässer der Erdöllagerstätten sind ein besonderer Typ der Wässer der Erdkruste und haben in den ölführenden Schichten weit grössere Verbreitung als das Erdöl selbst. Sie sind auch in der Erdkruste viel häufiger, als bisher angenommen wurde. (Die Verbreitung der Ölfeldwässer in Mitteleuropa war Gegenstand einer anderen Studie [53].)

Die Wässer der Erdöllagerstätten unterscheiden sich vom Oberflächenwasser (Flusswasser u. ä.) und Meereswasser (in Betracht gezogen wird die durchschnittliche Zusammensetzung) durch das gegenseitige Verhältnis der Hauptbestandteile, und zwar:

Meereswasser:	$\text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{HCO}_3$	$\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca}$
Flusswasser*:	$\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$	$\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na}$
Ölfeldwasser:	$\text{Cl} > \text{HCO}_3$	$\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg}$

Von den Wässern des Weltozeans und den fossilen Meereswässern unterscheiden sich die Ölfeldwässer hauptsächlich durch den sehr hohen Jodgehalt.

Nach der hydrochemischen Nomenklatur reihen wir die Ölfeldwässer zum natriumbikarbonatischen und natriumkalziumchloridischen Typ; der natriumchloridische Typ ist weniger häufig und eher Ausnahme als Regel.

* der humiden Regionen (Red.)

Bezüglich des Ursprungs der Ölfeldwässer kommen die folgenden drei Möglichkeiten in Betracht:

1. Die Ölfeldwässer sind fossile Meereswässer (unter »fossil« verstehen wir das während des Sedimentationszyklus in den Ablagerungen eingeschlossene Meereswasser),

2. der Salzgehalt der Ölfeldwässer stammt aus den nebenliegenden Salzlagerstätten,

3. die salzhaltigen Wässer und das Erdöl sind zwei verschiedene Produkte ein und desselben Vorganges.

Den heutigen Vorstellungen zufolge sind die Ölfeldwässer eine Mischung von während der Ablagerung in den Sedimenten eingeschlossenem Meereswasser und des aus den organischen Rückständen bei deren Zerfall, d. h. bei der Bildung der Bitumina [54], ausgeschiedenen Wassers.

Die Mineralisation der Ölfeldwässer ist manchmal sehr hoch und erreicht in einigen Fällen sogar Werte von einigen Hunderten Gramm anorganischer Substanz in 1 Liter Wasser. Angesichts der enormen Kapazität der wasserführenden Horizonte kann man schliessen, dass es sich hier um gewaltige Anhäufungen von Salzen, wie z. B. NaCl, KCl, CaCl₂, NaHCO₃ u. a. handelt.

Von den selteneren, sich in den Ölfeldwässern in grösserer Menge ansammelnden Elementen, ist vor allem das Jod zu nennen, das nur in den Ölfeldwässern vorkommt und Werte bis 150 mg/l erreicht. Der Jodgehalt einiger europäischer und aussereuropäischer Ölfeldwässer ist in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Lokalität und Staat	J mg/l
Ostrava, Tschechoslowakei	bis 75,0
Číž, Slowakei, Tschechoslowakei	58,8
Hodonín-Lužice, Tschechoslowakei	bis 50,0
Sóshartyán, Ungarn	93,5
Filipești, Rumänien	bis 50,0
Werchne-Tschusowskij Rayon, UdSSR	bis 120,0
Java	bis 150,0
Die Wässer des Weltozeans	0,01—0,07
Flusswasser	0,0002—0,005
Wässer der Salzlagerstätten, Deutschland	bis 8,0
Regenwasser	0,0001—0,0015
Eruptivgesteine	0,3
Kulturböden	2,0
Luft	0,0005

In dieser Tabelle sind vergleichsweise auch die für andere Wässer errechneten Werte, sowie die Werte für Gesteine, Böden und Luft gegeben.

Im Hinblick auf die gewaltigen Jodansammlungen in den Ölfeldwässern, die enorme Verbreitung dieser Wässer und die grosse Kapazität der wasserführenden Horizonte wird es nötig sein, den für die Erdkruste errechneten mittleren Gehalt dieses Elementes ($3 \cdot 10^{-5}$ Gewichtsprozent, nach WERNADSKI) zu korrigieren.

Die Konzentration des Jods erfolgt in einigen Meeresorganismen (im Meergras). Die Meeralgen, z. B. einige Arten von Laminaria, konzentrieren das Jod in einer Menge, die dem Gehalt dieses Elementes in mehr als 1000 t Meereswasser entspricht. Nach Absterben der Organismen geht das Jod in die Meeressedimente (in den Schlamm) über. Wir schliessen uns der Meinung von WINOGRADOW [52] an, dass das Jod der Ölfeldwässer seinen Ursprung in der organischen Substanz einiger Meereslebewesen hat, aus denen es über die marinen Sedimente und das in diesen eingeschlossene Wasser in die Ölfeldwässer gelangte.

Ein anderes, in den Ölfeldwässern in bedeutender Menge vorkommendes Element ist das Brom.

Tabelle 2

Lokalität und Staat	Br mg/l
Ostrava, Tschechoslowakei	bis 145,0
Sóshartyán, Ungarn	112,0
Werchne-Tschusowskij Rayon, UdSSR	bis 2000,0
Zweites Baku, UdSSR	bis 800,0
Die Wässer des Weltozeans	65,0
Eruptivgesteine	1,6

So wie das Jod, stammt auch das Brom teils aus dem Meereswasser, teils aus dem Material der abgestorbenen Meeresorganismen. Für die Ölfeldwässer ist dieses Element aber nicht mehr so typisch, wie das Jod, denn auch die residuellen Laugen marinen Ursprungs enthalten manchmal enorme Mengen von Brom [53].

Auch das Bor kommt in den Ölfeldwässern in bedeutender Menge vor. Nach SULIN [43] enthalten die Wässer einiger sowjetischer Erdöllagerstätten bis 1000 mg/l Bor. Der Borgehalt der tschechoslowakischen Ölfeldwässer liegt bedeutend tiefer und überschreitet nur selten 100 mg/l. Bemerkenswert ist allerdings der Anstieg des HBO_3 -Gehaltes in Gebieten junger vulkanischer Tätigkeit, z. B. in den umgewandelten Ölfeldwässern des bekannten

Bades Luhačovice (Mähren, Tschechoslowakei), wo der HBO_2 -Gehalt bis über 400 mg/l steigt. Das Bor der Ölfeldwässer ist wahrscheinlich zweierlei Ursprungs — ein Teil ist syngenetisch, der andere sekundär, aus den Nebengesteinen stammend.

In den Ölfeldwässern tritt ferner das Strontium in erhöhtem Masse auf, sein Gehalt erreicht bis einige Hunderte mg/l. Von den dispers verteilten Elementen sind in den Ölfeldwässern Fluor und Vanadium reicher vertreten. Dieses kommt hauptsächlich in den mit dem Erdöl in direkter Berührung stehenden Wässern vor und stammt höchstwahrscheinlich aus organischem Material; der Ursprung des Fluors wurde bisher noch nicht völlig geklärt.

Sehr interessant und wichtig ist das Vorkommen von radioaktiven Elementen in den Ölfeldwässern. Einige Autoren geben Werte bis 100 g/t Uran im Erdöl und bis 10 g/t in den Ölfeldwässern an. Die das Erdöl begleitenden salzigen Wässer enthalten bis 10^{-10} g/ml Ra, wogegen der Ra-Gehalt in den Oberflächenwässern und im Meereswasser nur 10^{-15} g/ml erreicht. Ein Teil des Radiums stammt zweifellos aus den Nebengesteinen, der Grossteil ist jedoch syngenetisch, d. h. dass er im Ausgangsmaterial des Erdöls entstand.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass in den Ölfeldwässern auch noch andere Elemente in grösseren Mengen vorkommen, leider liegt aber kein ausreichendes analytisches Material vor.

Aus dieser kurzen Übersicht geht hervor, dass die eigentliche Existenz der Ölfeldwässer durch primäre Ansammlung einer Anzahl von Elementen gekennzeichnet wird. Einige dieser Elemente weisen so hohe Gehalte auf, dass es nötig sein wird, die mittleren Werte für die Erdkruste neu zu errechnen, da diese Gehalte die bisherigen Werte stark beeinflussen. Dies betrifft vor allem J, Br, Na, Cl, B, und scheinbar auch noch andere. Sehr berechtigt ist die Annahme, dass die Grundwässer der Erdkruste weit mehr gelöste anorganische Stoffe enthalten, als die Wässer der Ozeane.

Die Folgen der primären Akkumulation einiger chemischer Elemente in den Ölfeldwässern sind von grosser praktischer Bedeutung. Schon lange sind die Wässer der Erdöllagerstätten ein wichtiger Rohstoff für die Gewinnung von Salz, Jod und Brom und nun prüft man auch die Möglichkeit, die Erdölwässer als Quelle radioaktiver Elemente zu verwenden.

III. Die Ölfeldwässer und die Entstehung der Lagerstätten von Schwefel und sulfidischen Erzen

Ein charakteristisches Kennzeichen der Ölfeldwässer sind ihre Reduktionsbedingungen. Im Jahre 1953 befassten wir uns mit der Klassifikation von tschechoslowakischen Mineralwässern verschiedenen Ursprungs, der die festgestellten p_{H} und r_{H} -Werte zugrunde gelegt worden waren. Die Ergeb-

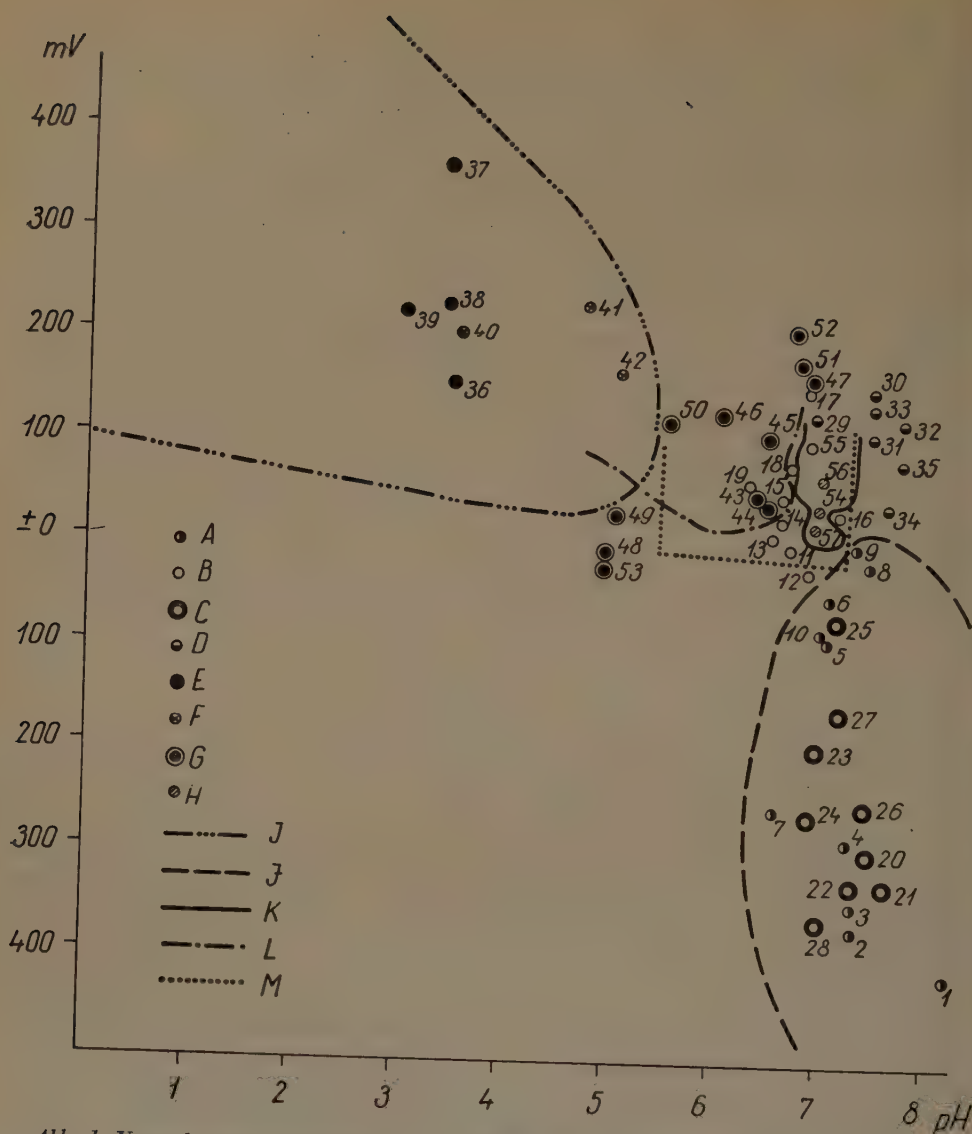


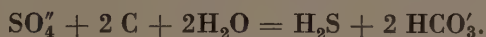
Abb. 1. Versuch einer Klassifikation der Wässer auf Grund ihrer pH und r_H -Werte

- A: Natrium-bikarbonatische Wässer; Schwefelwasserstoff anwesend
 B: Natrium-bikarbonatische Wässer reich an Kohlendioxyd (in Gebieten der jungen vulkanischen Tätigkeit)
 C: Schwefelwasserstoffquellen verschiedener geochemischer Typen (in Erdölgebieten)
 D: Natriumsulfatische Wässer
 E: Ferro-alumo-sulfatische Wässer (Alaunschieferlagerstättenwässer)
 F: Wässer der polymetall. sulfid. Erzlagerstätten (ferro-, ferro-alumo und ferro-kupro-sulfatische Wässer)
 G: Kalzium-bikarbonatische Wässer (einfach Säuerlinge)
 H: Wässer der Salz- und Gipslagerstätten (natrium-, kalzium- u. magnesium-chloridische und kalzium-sulfatische Wässer)
 I: Wahrscheinliche Ausdehnung der Wässerzone E u. F

nisse dieser Messungen sind im betreffenden Diagramm niedergelegt. Es zeigte sich, dass die Ölfeldwässer unter allen natürlichen Wässern die stärksten Reduktionsbedingungen aufweisen. Einen anderen extremen Fall bilden die Wässer der Lagerstätten von Alaunschiefern, Kiesschiefern und sulfidischen Erzen mit ausgeprägtem Oxydationscharakter und stark sauren Eigenschaften. Alle übrigen Wässer liegen im Diagramm zwischen diesen beiden extremen Zonen. Es ist begreiflich, dass ein derart aussergewöhnliches Medium, wie das Ölfeldwasser, für die Konzentration gewisser Elemente, vor allem der Erze, besonders geeignet ist. Die Kapazität des Mediums begünstigt in einigen Fällen auch die Bildung von grösseren Schwefellagerstätten.

A) Die Entstehung der Schwefellagerstätten

Typisch für den Zerfall der organischen Stoffe und die Bildung des Erdöls, ferner auch für die schon bestehenden Lagerstätten, sind die zufolge der Tätigkeit einiger anaeroben Bakterien (*Sporovibrio rubentschkii* und *Microspira desulfuricans*) vor sich gehenden Prozesse der biogenen Sulfat-reduktion. SO_4'' wird in wässriger Lösung nach folgendem Schema reduziert:



Durch diese in den ölführenden Gebieten sehr verbreiteten Prozesse wird das ursprüngliche Ölfeldwasser, das sich seiner Zusammensetzung nach dem

-
- J: Wahrscheinliche Ausdehnung der Zone der typischen Erdöllagerstättenwässer und der Zone der einfachen Schwefelwasserstoffquellen verschiedener geochemischer Typen
 K: Wahrscheinliche Ausdehnung der Salz- und Gipslagerstättenwässerzone
 L: Vorausgesetzte Ausdehnung der Steinkohlenlagerstättenwässerzone
 M: Wahrscheinliche Ausdehnung der Oberflächenwässerzone

Wässerlokalitäten:

- | | | |
|------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 1 Smrdáky, Slowakei, | 20 Brod n. D., Mähren, | 39 Valchov, Mähren, |
| 2 Gbely, Slowakei, | 21 Čejč, Mähren, | 40 Zl. Hory, Mähren, |
| 3 Skalica, Slowakei, | 22 V. Orechov, Mähren, | 41 Zl. Hory, Mähren, |
| 4 Napajedla, Mähren, | 23 Luhačovice (Schwefelquelle), | 42 Zl. Hory, Mähren, |
| 5 Louky, Mähren, | 24 Podhradi, Mähren, | 43 Moštěnice, Mähren, |
| 6 Louky, Mähren, | 25 Březnice, Mähren, | 44 Moštěnice, Mähren, |
| 7 Nezdenice, Mähren, | 26 Slatěnice, Mähren, | 45 Prusy, Mähren, |
| 8 Chropyně, Mähren, | 27 Kostelec, Mähren, | 46 Hranice, Mähren, |
| 9 Chropyně, Mähren, | 28 Losiny, Mähren, | 47 Želatovice, Mähren, |
| 10 Malenovice, Mähren, | 29 Šarátice, Mähren, | 48 Těšíkov, Mähren, |
| 11 Luhačovice, Mähren, | 30 Újezd, Mähren, | 49 Petrovice, Mähren, |
| 12 Luhačovice, Mähren, | 31 Těšany, Mähren, | 50 N. Pláň, Mähren, |
| 13 Luhačovice, Mähren, | 32 Nesvačinka, Mähren, | 51 Karlov, Mähren, |
| 14 Luhačovice, Mähren, | 33 Těšany, Mähren, | 52 Sl. Pavlovice, Mähren, |
| 15 Luhačovice, Mähren, | 34 Sokolnice, Mähren, | 53 Jamartice, Mähren, |
| 16 Rudice, Mähren, | 35 Těšany, Mähren, | 54 Opava, Mähren, |
| 17 Záhorovice, Mähren, | 36 Obora, Mähren, | 55 Opava, Mähren, |
| 18 Bánov, Mähren, | 37 Obora, Mähren, | 56 Sol, Slowakei, |
| 19 Březová, Mähren, | 38 Perná, Mähren, | 57 Išla, Slowakei |

Meereswasser nähert (unter seinen Komponenten sind auch Sulfate vertreten), in den natriumbikarbonatischen sulfatfreien Typ umgewandelt.

Der Gehalt der Ölfeldwässer an freiem Schwefelwasserstoff hängt in erster Reihe von der Intensität der Desulfatisationsprozesse ab. Den höchsten H_2S -Gehalt (bis 2000 mg/l) fand man in einigen Ölfeldwässern der UdSSR. In den tschechoslowakischen Ölfeldwässern überschreitet der höchste festgestellte Schwefelwasserstoffgehalt Werte von 600 mg/l nicht.

Die Dauer der Desulfatisation ist durch die lithologische Zusammensetzung der Gesteine bedingt. Aus den z. B. an Gips reichen Gesteinen gehen ständig gewisse Sulfatmengen in Lösung, so dass die Desulfatisation praktisch unbegrenzte Dauer haben kann.

Der Gedanke eines gemeinsamen Ursprungs von Schwefel- und Erdölgagerstätten, sowie von Erdölwässern ist nicht neu.

HÖFER [20] betrachtet den Ursprung der Schwefellagerstätten als Folge der Sulfatreduktion durch Methan; ähnlich sehen auch HUNDT [21] und BERG [7] die Entstehung des elementaren Schwefels in der Sulfatreduktion durch Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoffe. STUTZER [42] nimmt an, die Schwefellagerstätten seien durch biogene Sulfatreduktion und (biogene) Oxydation des so entstandenen Schwefelwasserstoffes zu Elementarschwefel entstanden. (Nach STUTZER geht dieser Prozess in den Meeresbuchten vor sich.) KALITZKI und UKLONSKI [24, 50] begründen die Entstehung der Schwefellagerstätten von Fergana durch Sulfatreduktion in wässriger Lösung unter Beteiligung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Die engen geologischen und geochemischen Beziehungen zwischen den Schwefel- und Erdölgagerstätten sind eine unbestreitbare Tatsache. In einer Reihe von Lokalitäten auf Sizilien wurde Asphalt gemeinsam mit Schwefel gefunden (neuerdings wurden hier auch einige Ölbohrungen fündig). Die gleichen Zusammenhänge konnte man in Deutschland (Hannover), Syrien, Israel, im Irak und in Iran feststellen. In Fergana tritt der Schwefel gemeinsam mit Ozokerit, Asphalt, Erdöl und schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auf. Die Schwefellagerstätten von Louisiana, Texas, Ägypten usw. werden gleichfalls von schweren asphaltischen Erdölen begleitet. Es gibt scheinbar keine einzige Schwefellagerstätte, in der nicht auch die Anwesenheit von festen, flüssigen bzw. gasförmigen Kohlenwasserstoffen festgestellt worden wäre.

Zu dieser Feststellung gelangte bereits HÖFER [20] und später AHLFELD [1]. Sehr überzeugend wirkt das Beispiel der Schwefellagerstätten im Ferganabecken. Hier kommt gediegener Schwefel gemeinsam mit Aragonit, Cölestin, Ozokerit, Gips, Chaledon usw. vor. Der Schwefel wird immer vom Erdöl begleitet. Die Hohlräume der Drusen sind mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gefüllt.

Wichtig sind hierbei jedoch folgende Tatsachen:

a) Grössere Schwefellagerstätten treten immer in den die ölführenden Horizonte bedeckenden Schichten auf.

b) Die grössten Mengen von Schwefelwasserstoff wurden im Ferganabecken dort festgestellt, wo das Erdöl in den Gips und andere Sulfate enthaltenden Deckgesteinen zutage tritt. (AHLFELD nimmt daher an, dass SO_4 durch Erdöl unter Bildung von Polysulfiden reduziert wurde. UKLONSKI setzt bei der Reduktion die Beteiligung von Katalysatoren, z. B. Selen, voraus.)

c) Der Schwefel entsteht infolge von Oxydation des Schwefelwasserstoffes durch den Sauerstoff der Luft; die reichen Vorkommen der Lagerstätte Schor-Su liegen maximal 40—60 m unter der Erdoberfläche, d. h. nicht tiefer, als sich der Einfluss des Sauerstoffes der Luft wirksam macht.

Wir sind der Ansicht, dass die Sulfate in wässriger Lösung durch Bakterien reduziert werden. Die Entstehung des Elementar-Schwefels wird durch folgende Umstände bedingt:

a) die Anwesenheit von desulfurisierenden Bakterien und organischen Stoffen, die mit den Ölfeldwässern in Berührung kommen,

b) ständige Zufuhr von Sulfaten aus den Nebengesteinen in die Ölfeldwässer. Das Vorkommen grosser Mengen von Sulfaten (Gips) in den Nebengesteinen und die Möglichkeit ihrer ständigen Auflösung in den Ölfeldwässern ist eine der wichtigsten Bedingungen für die Bildung grosser Mengen von H_2S und daher auch der grossen Lagerstätten von Elementarschwefel,

c) die Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Elementarschwefel geht ausschliesslich auf chemischem Wege vor sich,

d) zur Bildung mächtiger Schwefellagerstätten müssen bestimmte geologische Bedingungen gegeben sein. In von der Oberfläche völlig isolierten Erdöllagerstätten können keine grossen Schwefellagerstätten entstehen. Sollen mächtige, wirtschaftlich bedeutende Lagerstätten gebildet werden, so muss die Erdöllagerstätte ein gewisses Ausmass von tektonischen Störungen aufweisen, d. h. die Migration des Schwefelwasserstoffes zur Erdoberfläche, bzw. das Eindringen des Sauerstoffes der Luft tief unter die Oberfläche muss möglich sein,

e) die klimatischen Verhältnisse sind gleichfalls wichtig; ausserhalb des ariden Wüstengürtels ist die Bildung von grossen Schwefellagerstätten wahrscheinlich unmöglich.

Auch bei den Lagerstätten im Ferganabecken handelt es sich um keine andere Art von Reduktion; der Zusammenhang zwischen dem Erdöl, dem Schwefelwasserstoffgehalt und dem Gips ist ganz zufällig. Die von UKLONSKI [50] vorausgesetzte Anwesenheit von Katalysatoren (Selen) ist ebenfalls überflüssig, denn diese Art von Reduktion ist kein chemischer, sondern ein ausgesprochen biochemischer Vorgang, der keine Katalyse benötigt.

Man nimmt an, dass der Grossteil der heute bekannten wichtigen Schwefellagerstätten durch die in den Ölfeldwässern vor sich gehende biogene

Sulfatreduktion entstanden ist. Auch die in Gebieten vulkanischer Tätigkeit vorkommenden Schwefellagerstätten können den gleichen Ursprung haben; in einigen Fällen ist aber der vulkanische Ursprung des Schwefels nicht zu bestreiten.

In der Tschechoslowakei gibt es bisher nur ein einziges Vorkommen von elementarem Schwefel, das in diesem Zusammenhang zu nennen wäre. Es sind dies die praktisch bedeutungslosen Brocken gediegenen Schwefels im Boden bei der Gemeinde Žarošice in Südmähren [38, 39]. Durch die Klüfte des Löss entweicht Schwefelwasserstoff, der in ungefähr 1 m Tiefe zu Schwefel oxydiert. In der Umgebung des genannten Ortes gibt es einige schwefelwasserstoffhaltige Quellen, die direkt an die ölführenden Gesteine dieses Teils von

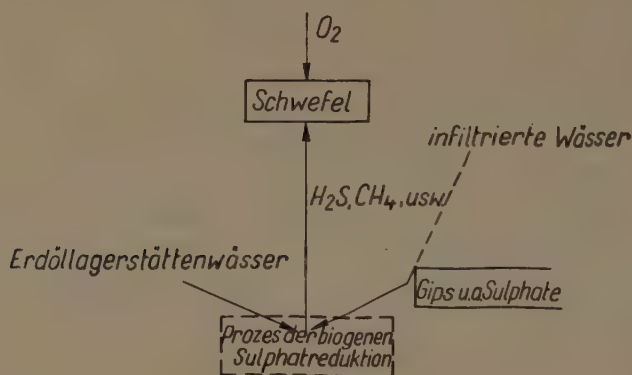


Abb. 2

Mähren gebunden sind. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass man in Zukunft andere wichtigere Lokalitäten finden wird; von besonderem Interesse sind hier einige Gebiete in der Slowakei, wo die natrium- und kalziumsulfatischen Wässer reich vertreten sind. Die biogene Sulfatreduktion ist in einigen dieser Wässer besonders intensiv, es ist aber fraglich, ob hier in der geologischen Vergangenheit Voraussetzungen zur Akkumulation von grösseren Schwefelmengen gegeben waren.

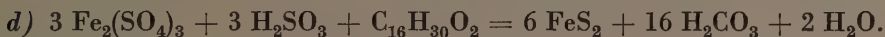
B) Die Beteiligung der Ölfeldwässer an der Akkumulation von metallischen Elementen und an der Bildung von Erzlagerstätten

Der sehr häufige und interessante Zusammenhang zwischen einer geographisch begrenzten und an eine einzige geologische Provinz gebundenen Vererzung und dem Vorkommen von Ölfeldwässern kann in einigen Fällen von grosser Bedeutung sein. Solche Fälle sind in Mitteleuropa nicht selten.

Vergleichen wir nun diese Vorkommen, so überrascht uns deren Häufigkeit, die an sich allerdings noch nichts bedeutet, die aber bei der kartographischen Auswertung der betreffenden hydrogeochemischen Zonen und der Vorkommen von jungen Eruptivgesteinen in den Vordergrund tritt. Die Beziehungen zwischen diesen beiden so unterschiedlichen Produkten der geochemischen Vorgänge in der Lithospäre haben gewiss mehr als theoretische Bedeutung.

Schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts kamen interessante Theorien über die Entstehung von Lagerstätten von sulfidischen Erzen auf, die eine Folge des häufigen Vorkommens des dispers verteilten kohlenstoffhaltigen Materials und dieses Typs von Erzen sind. Grosse Verbreitung gewann die Ansicht, dass die Sulfidlagerstätten hier durch Reduktion der betreffenden Sulfate der Schwermetalle infolge der Tätigkeit des organischen Materials entstanden sind [2, 5, 23 u. a.].

Zwecks Klärung der Reduktionsprozesse schlugen einige Autoren [23 u. a.] folgende Gleichungen vor :



Heute hat aber eine Anzahl von Forschern bereits bewiesen, dass die in der Natur vor sich gehende Sulfatreduktion ein vorwiegend biogener Prozess ist [6, 8, 11, 12, 14, 16, 17, 22, 28, 31, 32, 46, 51].

Aus diesem Grunde müssen die früheren Theorien natürlich etwas korrigiert werden. Mit dem Problem einer möglichen Beteiligung der schwefelwasserstoffhaltigen Grundwässer an der hydrothermalen Bildung der Erze befasste sich neuerdings GERMANOW [15], der in der UdSSR eine Reihe von Fällen anführt, in denen die vererzten Gegenden in der geologischen Vergangenheit reich ölführend waren (die Lagerstätten von Pb- und Zn-Erzen bei Kara-Tau, von As- und Hg-Erzen im südlichen Ferganabecken, von Pb- und Zn-Erzen in Abchazien; aus anderen Staaten wären auch noch die Lagerstätten von Hg-Erzen in Sulphur Banc und Steamboat Springs, die Quecksilberlagerstätte in Idria und viele andere zu nennen).

Die starken Reduktionsbedingungen der Erdöllagerstätten und der durch Schwefelwasserstoff angereicherten Ölfeldwässer sind ein sehr wichtiger geochemischer Faktor, der bisher bei den Theorien über die Entstehung der sulfidischen Erze überhaupt nicht berücksichtigt wurde. Es ist interessant, dass viele dieser Erzlagerstätten in Schichtfolgen bituminöser Gesteine, also in typischen Erdölstrukturen, auftreten. Es ist eine allgemein bekannte Tat-

sache, dass z. B. die reichen Hg-Lagerstätten stets unter einer mächtigen Decke von undurchlässigen Schichten vorkommen (New Almaden u. a.).

Diese Umstände berechtigen völlig die Annahme, dass die in der geologischen Vergangenheit so häufigen Zerstörungen der Erdöl- und Gaslagerstätten eine der wichtigsten Ursachen der Entstehung der hydrothermalen sulfidischen Erze gewesen sind [15].

Bevor ich jedoch zur möglichen Beteiligung der Ölfeldwässer an der hydrothermalen Bildung der Erze übergehe, halte ich es für zweckmässig, die Entstehung der oft im Hangenden der Erdöllagerstätten vorkommenden sedimentären Sulfide, sowie die mögliche Bildung von Lagerstätten sedimentärer sulfidischer Erze überhaupt, zu überprüfen.

1. Die Rolle der Ölfeldwässer bei der Bildung der sedimentären sulfidischen Erze

In den Erdöllagerstätten Mitteleuropas begegnen wir sehr oft im Hangenden der ölführenden Horizonte Gesteine, deren Gehalt an kleinen Pyritkörnern und grösseren Pyritkonkretionen so hoch ist, dass sie als Erz von guter Qualität betrachtet werden können. In einigen Fällen wurden auch Galenitkörner gefunden. Die Pyritkonkretionen bilden in den Deckschichten der Erdöllagerstätten oft sog. Erstarrungsanomalien, die man durch die Einwirkung der Reduktionsbedingungen auf die Fe⁺⁺⁺-Verbindungen erklärt.

Zur Bildung der sedimentären Sulfide kann es in der Nähe der Erdöllagerstätten durch einfaches Ausfällen der Erzelemente in Form von Sulfiden bei der Mischung und gegenseitigen Beeinflussung von zwei Wassertypen kommen :

- a) Schwermetalle tragendes Wasser mit Oxydationscharakter (Sickerwasser),
- b) Schwefelwasserstoff tragendes Wasser mit Reduktionscharakter (fossiles Ölfeldwasser).

Es ist begreiflich, dass die Kapazität der Wässer der beiden typischen Komponenten bei der Bildung einer Lagerstätte eine entscheidende Rolle spielt.

Als bemerkenswertes, derartige Vorgänge gut klärendes Beispiel, seien in diesem Zusammenhang die Wässer der Lokalität Louky (Mähren, Tschechoslowakei) angeführt.

Im Kreis Gottwaldov (Mähren, Tschechoslowakei.) wurden durch hydrogeochemische Detailaufnahme zwei grundlegende Typen von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser festgestellt :

- a) natriumbikarbonatische Wässer (praktisch ungestörte Wässer der Erdöllagerstätten),
 - b) kalziumbikarbonatische Wässer (Oberflächen- und Grundwässer, auf gewisse Art gleichfalls mit den Erdöllagerstätten resp. deren Medium in Verbindung stehend).
- In beiden Fällen entsteht der Schwefelwasserstoff durch biogene Sulfatreduktion ; bei den kalziumbikarbonatischen Wässern gelangen die sulfatreduzierenden Bakterien bis an die Oberfläche. So z. B. ist in der Lokalität Podhradí (bei Gottwaldov) der Boden des Brunnens einer kalziumbikarbonatischen Schwefelwasserstoffquelle mit einer intensiv purpurroten Schichte von Kolonien anaerober sulfatreduzierender Bakterien überzogen, die aus der Lagerstätte bis in diese unbestrittenen Oberflächencharakter (des kalziumbikarbona-

tischen Typs) aufweisende Quelle aufgestiegen sind. In allen übrigen Schwefelwasserstoffquellen Mährens (die Anzahl der Austrittsstellen bewegt sich im Karpatenteil Mährens um 70, die Austrittsstellen von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser in den produktiven Ölfeldern nicht miteinbegriffen) ist der Boden der Quelle (Austrittsstelle) ohne Rücksicht auf den Wassertyp mit schwarzem Niederschlag von FeS und weissen Flocken von kolloidalem Schwefel bedeckt. Bei genauen Untersuchungen fanden wir aber in allen Quellen Kolonien der erwähnten purpurroten Bakterien, an keinem anderen Orte der Tschechoslowakei war diese Erscheinung jedoch so intensiv, wie in der Quelle von Podhradí.

Im Oktober 1953 wurde in dieser Lokalität eine Probe des Wassers und des Sedimentes genommen, die bis April 1956 in einer Flasche aufbewahrt wurde. Der Lösung wurden in gewissen Zeitabständen Sulfate (CaSO_4) beigefügt. Die Desulfatisierung hatte während der ganzen Dauer einen sehr intensiven Verlauf, der Boden der Flasche färbte sich stark purpurrot; die Entwicklung von H_2S war gleichfalls sehr intensiv. Die Desulfatisierung endete im April 1956, 3 Monate nach der letzten Zuführung von Sulfaten, was die aussergewöhnliche Ausdauer dieser Prozesse bezeugt.



Abb. 3

In der Lokalität Louky befinden sich nicht weit von einander entfernt zwei Austrittsstellen von natriumbikarbonatischen Wässern. Die einzelnen chemischen Komponenten sind in relativ gleichen Mengen vertreten, die Wässer unterscheiden sich jedoch durch ihre totale Mineralisation, durch den Gehalt an Schwefelwasserstoff und die physikalischen Eigenschaften. Die graphisch nach dem PALMERschen System gedeuteten chemischen Analysen stammen aus dem Jahr 1952, die Probenahme der Wässer fällt in die gleiche Zeit. Die unter dem Diagramm angeführten Ziffern geben den Gehalt der gelösten mineralischen Stoffe in mg/l an.

Die Austrittsstellen sind ungefähr 15 m voneinander entfernt. Bemerkenswert ist der Gehalt an freiem Schwefelwasserstoff: das Wasser der Quelle A enthält $5,6 \text{ mg/l H}_2\text{S}$, der Quelle B nur $0,7 \text{ mg/l}$. Der Unterschied in der totalen Mineralisation und im Schwefelwasserstoffgehalt kommt in den physikalischen Eigenschaften der Wässer zum Ausdruck. Die Brunnen, in denen die Quellen zutage treten, sind geschachtet, der Abstand zwischen dem Wasserspiegel und der Oberfläche und die Höhe der Wassersäule ist in beiden Fällen gleich. Aus dem Schacht fällt das Wasser in einen Betonbehälter und von hier durch Überfall in einen Abflusskanal. Das Oxydations-Reduktionspotential des vom Boden der Quelle A entnommenen Wassers betrug -100 mV , der Quelle B jedoch nur -45 mV .

Im Behälter fiel der r_{H} -Wert des Wassers aus Quelle A auf -91 mV , der r_{H} -Wert von B ist aber mit $+9 \text{ mV}$ schon positiv.

Im Abflusskanal zeigt das Wasser der Quelle A (in der Entfernung von ca. 4 m vom Überlauf) Werte von -30 mV , das Wasser der Quelle B dagegen $+28 \text{ mV}$.

Diese unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften sind auch mit bloßem Auge bemerkbar; im Abflusskanal der Quelle A häuft sich ausser weissen Überzügen von kolloidem Schwefel auch ein starker schwarzer FeS-Niederschlag, während der Kanal der Quelle B

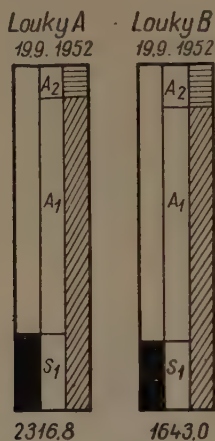


Abb. 4

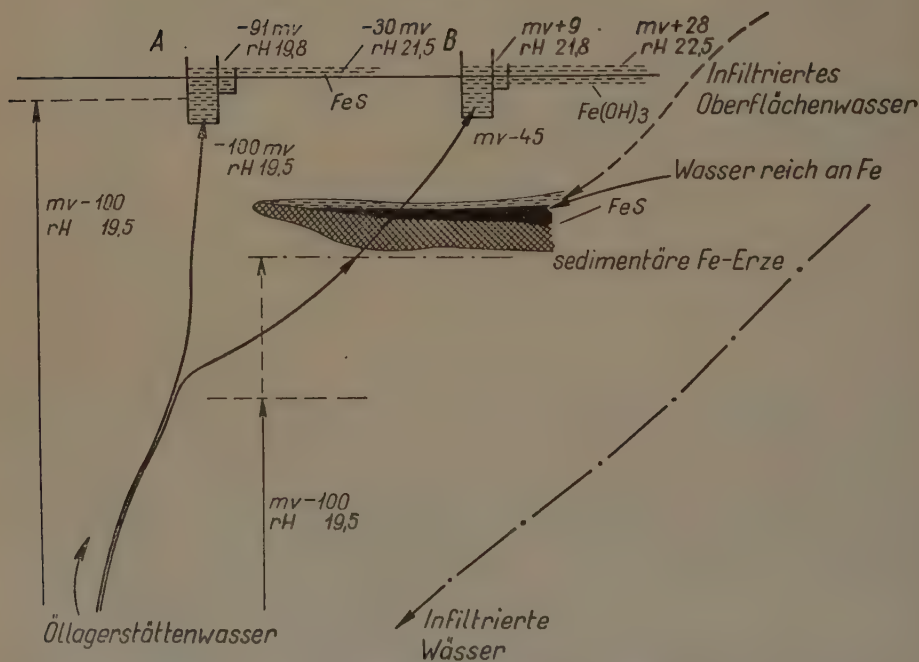


Abb. 5. Situation und physikal. Eigenschaften des Mineralwassers in Louky (Gottwaldov, Mähren)

mit rotbraunem voluminösem Fe(OH)₃-Niederschlag gefüllt ist. Während der ersten Phase unserer Forschungen, d. h. in den Jahren 1950—51, trat die Quelle B nicht an der ursprünglichen Stelle zutage; das Wasser fand sich unweit des Schachtes einen anderen Weg und bildet am Abhang mit einer rötlichen irisierenden Schichte bedeckte nasse Stellen. Die

Änderung des Austrittsweges wurde wahrscheinlich durch Sprengungen in einem naheliegenden Steinbruch hervorgerufen.

Während dieses Zeitraumes wurden im Wasser der Quelle B nicht einmal Spuren von H_2S festgestellt. Wir erklären uns diese Erscheinung wie folgt:

Beide Quellen sind gleichen Ursprungs und stammen aus derselben Mutterquelle. Der anfangs gemeinsame Aufstiegsweg spaltet sich in einiger Entfernung von der Erdoberfläche in zwei Arme (tektonische Störungen). Das an der Austrittsstelle B zutagetretende Wasser durchläuft eine Schichte von sedimentären Fe-Erzen und wird dabei durch das von Eisen angereicherte Grundwasser verdünnt. Dank der Tätigkeit des Schwefelwasserstoffes wird Fe als FeS gefällt. Das Wasser, das einen Grossteil seines H_2S -Gehaltes verlor, tritt dann an der Oberfläche zutage, und da es eine grosse Menge von sauerstoffhaltigen Eisenverbindungen enthält, setzt sich $\text{Fe}(\text{OH})_3$ an den Wänden des Brunnenschachtes, im Behälter und in den Abflusskanälen ab:



In quantitativer Hinsicht ist diese Erscheinung zweifellos von der Menge des Sickerwassers und dessen Eisengehalt abhängig. Es wurde beobachtet, dass das Wasser der Quelle B die meisten (sauerstoffhaltigen) Eisenverbindungen in der Regenzeit enthält: Schwefelwasserstoff wurde in dieser Periode nicht einmal spurenweise festgestellt. Das Wasser der Quelle A erreicht die Oberfläche ohne grössere Veränderung.

Diese Erscheinung beweist, dass — zumindest in einigen Fällen — die Ölfeldwässer bei der Bildung der sedimentären sulfidischen Erze eine wichtige Rolle spielen konnten. Wir sind der Ansicht, dass auf diese Weise auch die im Hangenden der Erdöllagerstätten vorkommenden sog. Erstarrungsanomalien (soweit sie natürlich von Sulfiden gebildet werden) entstehen konnten. Ähnliche Fälle kann man aus verschiedenen Gebieten der Tschechoslowakei aufzählen.

Weiter halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass auch viele Lagerstätten sedimentärer sulfidischer Erze auf diese Weise entstehen konnten, was allerdings nicht die Möglichkeit anderer Prozesse bei der Bildung dieses Typs von Lagerstätten ausschliesst, z. B. die Ablagerungen von Kies- und Alaunschiefern bei Fällung des Eisens durch Schwefelwasserstoff biogenen Ursprungs in den Meeresbuchten, Seen usw., die durch stehendes Wasser, starke Reduktionsbedingungen und reiches organisches Leben gekennzeichnet sind. In solch einem Medium konnten die Alaunschiefer des mährischen Teiles der Böhmisches Kreideformation, die algonkischen Alaunschiefer Böhmens, sowie die Kies- und Alaunschiefer des deutschen Obersilurs entstehen [25].

Was die Alaunschiefer der Böhmisches Kreideformation betrifft, ist es nicht ausgeschlossen, dass bei der Akkumulation von Pyrit die ehemalige Ölführung dieser Gebiete, d. h. die Anwesenheit von Ölfeldwässern mit ausgeprägtem Reduktionscharakter, eine führende Rolle spielte.

2. Die mögliche Rolle der Ölfeldwässer bei der Bildung von Lagerstätten sulfidischer Erze »hydrothermalen Ursprungs«

GERMANOW (zit.) unterstützt seine Theorie über die Rolle der Grundwässer bei der Bildung der sulfidischen Erze durch das Beispiel der ausserordentlich interessanten Quecksilberlagerstätte Sulphur Banc (USA). In dieser

Gegend treten durch freien CO_2 und H_2S angereicherte Mineralquellen zutage. Die Quecksilberlagerstätte selbst liegt in den Randgebieten eines tektonisch gestörten ölführenden Geländes. Die Mineralwässer sind typische, durch vadose Sickerwässer leicht veränderte Ölfeldwässer. Das Kohlendioxyd ist hier vorwiegend postvulkanischen Ursprungs. Die erhöhte Temperatur dieser Wässer ist zweifellos sekundär und eine Folge der verhältnismässig jungen vulkanischen Tätigkeit in diesem Gebiet.

Die Quecksilberlagerstätte von Sulphur Banc verdankt ihre Entstehung der Existenz der durch Schwefelwasserstoff angereicherten Ölfeldwässer. Das Quecksilber ist auch in diesen Wässern in erhöhtem Mass enthalten und wird von ihnen an der Oberfläche abgesetzt. Im Wasser tritt es als $\text{HgS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$ auf.

Analoge Verhältnisse bestehen in den Quellen von Steamboat Springs (USA), die bis vor kurzem als juvenile Wässer betrachtet wurden [10]. Auch diese Wässer sind ehemalige Ölfeldwässer, deren Entwicklung derjenigen der erwähnten Wässer von Sulphur Banc ähnlich verlief.

Ähnliche, genauer erforschte Beispiele kann man auch aus verschiedenen Gebieten Mitteleuropas anführen. Von besonderem Interesse sind 3 Lokalitäten in der Tschechoslowakei, u. zw. Luhačovice, Lučenec—Levice und Karlovy Vary (Karlsbad).

a) *Luhačovice (Mähren)*

Luhačovice, eines der bekanntesten tschechoslowakischen Bäder, ist durch seine an Kohlendioxyd reichen Mineralquellen berühmt. In der chemischen Zusammensetzung der Wässer herrschen Na- und K-Karbonate und Bikarbonate, sowie Na- und K-Chloride vor. In geringerer Menge sind Ca- und Mg-Karbonate und Bikarbonate anwesend.

In der chemischen Zusammensetzung kommt es zu keinen grossen Änderungen; für alle Wässer dieses Gebietes hat die Formel $\text{A}_1\text{S}_1\text{A}_2$ (in der Reihenfolge der abnehmenden Werte) der PALMERSchen Charakteristik allgemeine Gültigkeit. Die Mineralisation der Wässer erreicht Werte bis 12 000 mg/l. Ein wichtiger Hinweis für die Genesis dieser Wässer ist der erhöhte Brom- und Jodgehalt, der genetische Cl/Br-Koeffizient beträgt in allen Fällen < 1000 ; die Wässer können daher nicht durch Auslaugen der salzigen Tone resp. der nahen Andesite entstehen, wie einige ältere Theorien behaupten. Das Oxydations-Reduktions-Potenzial der Wässer hat mässigen Reduktions- bis mässigen Oxydationscharakter und bewegt sich im Bereich von $-32 - +39$ mV. Die p_{H} -Werte der Wässer liegen in der sauren Zone (6,55—6,93), der Sulfatgehalt zeigt in den letzten 50 Jahren ständig steigende Tendenz. Die jungtertiäre vulkanische Tätigkeit macht sich durch Zufuhr von bedeutenden Mengen von freiem CO_2 ins Wasser geltend.

In der geochemischen Entwicklungsgeschichte unterscheidet man bei den hydrogeochemischen Umwandlungen folgende Etappen:

1. Entstehung des primären Wassers, dessen Zusammensetzung sich derjenigen des Meereswassers nähert,

2. Prägung des natriumbikarbonatischen Charakters als Folge der biogenen Sulfatreduktion,

3. Bildung von CO_2 postvulkanischen Ursprungs und Betonung des natrium-bikarbonatischen Charakters des Wassers,

4. Emigration der Bitumina, Einsickern der Oberflächenwässer und allmähliches Eintreten von Oxydationsbedingungen.

Bei der Spektralanalyse der Wässer wurden im Abdampfückstand Spuren von Ag, Cu, Pb, Zn, Sn, Ni festgestellt; in den Wässern der süd-mährischen und slowakischen Ölfelder fand man von diesen Elementen vereinzelt nur Ni. Wie man durch genaue Untersuchungen der mährischen Wässer zeigte, ist Kupfer ein ständiger Bestandteil aller Wassertypen, einschliesslich der Oberflächenwässer. Die übrigen Elemente konnten hier in den Ölfeldwässern nicht festgestellt werden. Die in den Mineralwässern von Luhačovice vorgefundenen Assoziationen sind daher ein Hinweis auf die Anwesenheit von Erzen in den unterirdischen Wasserläufen.

Unabhängig von dieser Feststellung fand man auch in den Spalten der Andesite Bänder (Aushauchungen) von sulfidischen Erzen, hauptsächlich von Sphalerit, Chalkopyrit und Galenit, sowie grosse Brocken von Pyrrhotin. Die flächenmässige Ausdehnung der hydrochemischen Provinz der sekundär durch diese Metalle angereicherten Wässer ist gross und bezeugt die Bedeutung dieses neuen erzführenden Gebietes. (Ungefähr 20 km von den Austrittsstellen des Wassers wurde in den Spalten der Andesite die Anwesenheit von Erzen gemeinsam mit den angeführten Assoziationen von Spurenelementen festgestellt.)

In den ausserhalb der näheren Umgebung von Luhačovice zutage-tretenden Mineralwässern kommt jedoch diese Gruppe von Erzelementen nicht vor.

Alle diese Umstände führten zu Überlegungen, welche Rolle die ehemaligen schwefelwasserstoffhaltigen Wässer nicht nur bei der Bildung der Erzvorkommen, sondern auch im geochemischen Zyklus der vertretenen chemischen Elemente überhaupt, wohl spielen konnten.

Diese Überlegungen sind in der graphischen Darstellung des geochemischen Zyklus der chemischen Elemente niedergelegt.

Dieser Zyklus besteht aus drei Phasen.

In der ersten Phase begegnen einander die Schwermetalle tragenden Lösungen (die hydrothermalen Lösungen?) und die durch freien Schwefelwasserstoff angereicherten Ölfeldwässer. An der Kontaktstelle und während des ganzen weiteren Aufstieges des Wassers kommt es zur Ausscheidung der

Sulfide dieser Metalle, besonders Pb, Zn, Cu, Fe usw. Die Ölfeldwässer waren in dieser Phase die Träger der Reduktionsbedingungen und gaben Anlass zur Bildung der Erze. Am Ende dieser Phase ist die Zufuhr von CO_2 in die Ölfeldwässer vorauszusetzen.

In der zweiten Phase erfolgte die Emigration der Kohlenwasserstoffe und der allmähliche Rückgang der Reduktionsbedingungen. Die Ölfeldwässer behalten zwar ihren mässig reduzierenden Charakter, intensive biogene



Abb. 6. Geochemischer Zyklus der Elemente

Reduktionsprozesse spielen sich aber nicht mehr ab. Nach gewisser Zeit gewinnen die Wässer der ehemaligen Erdöllagerstätten sogar mässig oxydierende Eigenschaften, die dann im gegebenen Fall durch Zuführung von sauerstoffreichem Oberflächenwasser verstärkt werden. Falls diese Wässer zu ihrem Aufsteigen jene Wege benützten, in denen in der ersten Phase die Sulfide der Schwermetalle abgeschieden wurden, so erfolgt eine allmähliche, wenn auch sehr langsame Verteilung der die angereicherte Erzzone bildenden Elemente. Diese Vorgänge werden durch das freie CO_2 unterstützt.

Die dritte Phase ist grundsätzlich eine Analogie der zweiten. Die Ölfeldwässer (gleichfalls nach der Emigration der Kohlenwasserstoffe) treffen bei

ihrem Aufsteigen auf die Oberflächenwässer, die bei ihrem Abstieg bis in die tiefliegenden Gesteine der Erdkruste gelangten und hier in den Erzlagern, deren Existenz wir voraussetzen, durch jene Elemente angereichert werden, die sie, schon vermisch mit Ölfeldwässern, im hochsteigenden Teil

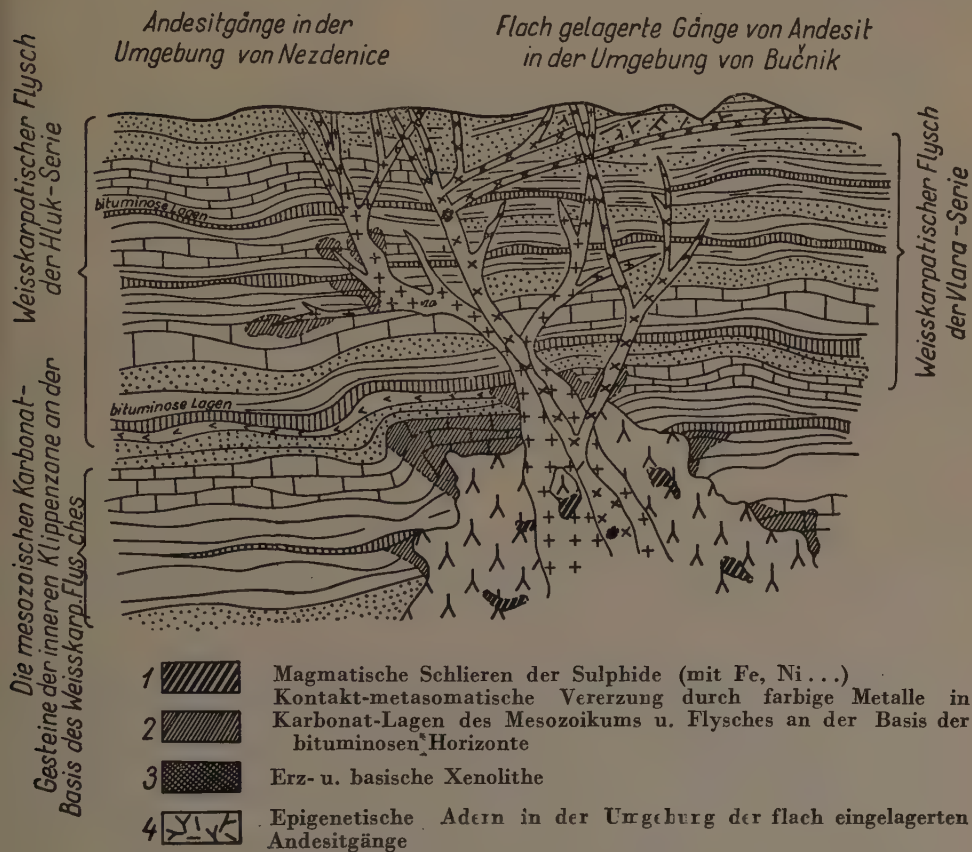


Abb. 7

ihres Kreislaufes allmählich an die Oberfläche tragen. Auch in diesem Fall ist die Beteiligung von Kohlendioxyd anzunehmen.

Es konnte nicht festgestellt werden, ob das juvenile CO_2 direkt in die Ölfeldwässer oder zuerst in die Oberflächenwässer gelangt und mit diesen dann bei deren Aufstieg in die Ölfeldwässer. Wahrscheinlich spielen sich diese Vorgänge gleichzeitig auf den verschiedenen Zufuhrwegen von CO_2 ab. Es ist auch begreiflich, dass die zweite und dritte Phase gleichzeitig verlaufen kann. Die genaue Reihenfolge (sollte sie überhaupt existieren) kann allerdings nicht festgesetzt werden, was aber für die hier abgeleiteten Schlussfolgerungen keine Bedeutung hat.

b) Lučenec — Levice (Slowakei)

Diese Gegend gehört zu den hydrogeochemisch interessantesten Gebieten der Tschechoslowakei. In einer schmalen Zone längs der tschechoslowakisch-ungarischen Grenze tritt eine grosse Anzahl von Mineralwässern zutage, die wir in folgende Gruppen teilen :

a) natriumchloridische Wässer (metamorphe Ölfeldwässer mit hoher Mineralisation),

b) natriumkarbonatische Wässer (Ölfeldwässer, deren Charakter durch Sickerwasser und grosse Mengen von freiem CO_2 etwas unterdrückt wurde),

c) kalziumbikarbonatische Wässer (sog. einfache Sauerlinge, durch Auslaugen der Gesteine entstanden),

d) natriumsulfatische Wässer (gemischter Typ).

Am interessantesten sind zweifellos die Wässer der letztgenannten Gruppe, die nur im östlichen Teil des angeführten Gebietes vorkommen, und zwar einerseits wegen ihres Chemismus, andererseits durch ihre Genese und Eigenschaften, die zur Bildung von Travertin und wahrscheinlich auch von Erzlagerstätten Anlass gaben. Zum Unterschied von den drei erstgenannten gehören die Wässer dieser Gruppe zu den warmen Quellen.

Durch genaue Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Wässer dieser Zone wurde festgestellt, dass diese Wässer zweierlei und möglicherweise auch dreierlei Ursprung haben :

a) aus dem Erdöl (»fossiles Wasser«), natriumbikarbon. Typ,

b) durch Auslaugen entstanden (»vadoses Wasser«), kalziumsulfatischer Typ, und vielleicht auch

c) postvulkanisch (»juveniles Wasser«); Typ unbekannt, mit stark erhöhter Temperatur.

In der geochemischen Entwicklungsgeschichte der Wässer kann man die folgenden Etappen von hydrogeochemischen Umwandlungen unterscheiden :

a) Entstehung von primärem Wasser, dessen Zusammensetzung dem Meereswasser ähnelt,

b) Bildung des natriumbikarbonatischen Charakters,

c) Vermischung mit dem kalziumsulfatischen vadosen Wasser, Änderung des chemischen Verhaltens (Bildung des natriumsulfatischen Typs),

d) Zufuhr von CO_2 und von Dämpfen juvenilen Wassers (?) gemeinsam mit einer Anzahl von spezifischen Elementen,

e) Emigration der Bitumina aus der Umgebung der Wässer und

f) Einsickern des Oberflächenwassers.

Bei den juvenilen Wässern setzt man eine stark erhöhte Temperatur voraus, da die bezüglichen Wässer eine mittlere Jahrestemperatur um 30°C aufweisen. Das Kohlendioxyd hat zweifellos postvulkanischen Ursprung; die Möglichkeit seiner Entstehung durch die Oxydation der Bitumina, die von einigen Autoren für gewisse Gebiete angenommen wird, halte ich hier für ganz ausgeschlossen. Die grösste Bedeutung dürfte die Etappe sub 4. haben, d. h. die Zufuhr des heissen Wassers, bzw. der überhitzten Wasserdämpfe gemeinsam mit CO_2 und einigen wichtigen chemischen Elementen.

Durch Spektralanalyse der Wässer und der aus dem Wasser abgesetzten Sinter und Travertine wurde in diesem hydrogeochemischen Gebiet eine ganz aussergewöhnliche Gruppierung von Spurenelementen festgestellt: Hg, As, Co, Ge, Ta, Tl, In, Bi usw. Alle diese Elemente wurden zwar nicht in jedem einzelnen Wasser gefunden, mit Bestimmtheit wurde aber ihre Anwesenheit in den aus den Quellen abgeschiedenen Sintern konstatiert. Es ist möglich, dass viele dieser Elemente in den Wässern deshalb nicht vorgefunden wurden, da ihre geringfügige Konzentration nicht die Empfindlichkeitsgrenze der Spektralanalyse erreicht. Bei der Sedimentation von Travertin werden diese Elemente gemeinsam mit CaCO_3 ausgefällt, so dass sie hier in bereits feststellbaren Mengen konzentriert werden.

Die erwähnte Gruppe von Elementen findet man nur in den im Osten dieses Gebietes vorkommenden Wässern, längs der tschechoslowakisch—ungarischen Grenze, zwischen den Ortschaften Šahy und Levice. Nie wurden sie aber in Ölfeldwässern oder in den die Gipslagerstätten auslaugenden Wässern festgestellt. Man muss daher annehmen, dass sie mit dem heissen juvenilen Wasser aufsteigen. Eine andere Möglichkeit wäre dann noch das Einsickern der kalziumbikarbonatischen Oberflächenwässer in die tieferen Teile der Erdkruste. Diese Wässer könnten bei ihrem Abstieg Erzlagerstätten bzw. Erzimprägnationen in den Gesteinen durchfliessen und hier durch die die Erzlagerstätten bildenden Mineralien angereichert werden. Im Erdinnern werden die Wässer gleichzeitig auf hohe Temperaturen erhitzt und bei ihrem Aufstieg vermischen sie sich mit den übrigen zwei Typen. Diese Variante halte ich im gegebenen Gebiet für wahrscheinlicher. Den beschriebenen geochemischen Zyklus erläutert das bezügliche Schema.

Dieses Schema klärt allerdings nur die Anwesenheit und Konzentration der Elemente in den Travertinen und Sintern der Quellen, sagt aber nichts über die Rolle des Wassers der ehemaligen Erdöllagerstätten bei der Entstehung der Lagerstätten von Erzen. Es kann sein, dass es sich in diesem Fall um eine Analogie der Erzlagerstätte von Sulphur Banc handelt. Durch ihre Existenz konnten — und wir nehmen an, dass sie es auch getan haben — die Ölfeldwässer das Ausfällen dieser Elemente verursachen. Die geologischen Bedingungen waren hier für ihre Konzentration sehr günstig. In diesem Zusammenhang wäre auch die Untersuchung der Spurenelemente im angren-

zenden Teil Ungarns, besonders in den Thermalquellen, von grossem Interesse. Anlässlich der Untersuchung der Spurenelemente in den Mineralwässern, Sintern und Travertinen der Mittelslowakei wurde nämlich festgestellt, dass gewisse Gruppen von Spurenelementen in zwei Provinzen vorkommen:

a) die Provinz mit der bereits erwähnten, in einem schmalen Streifen längs der tschechoslowakisch—ungarischen Grenze vorkommenden Gruppe;

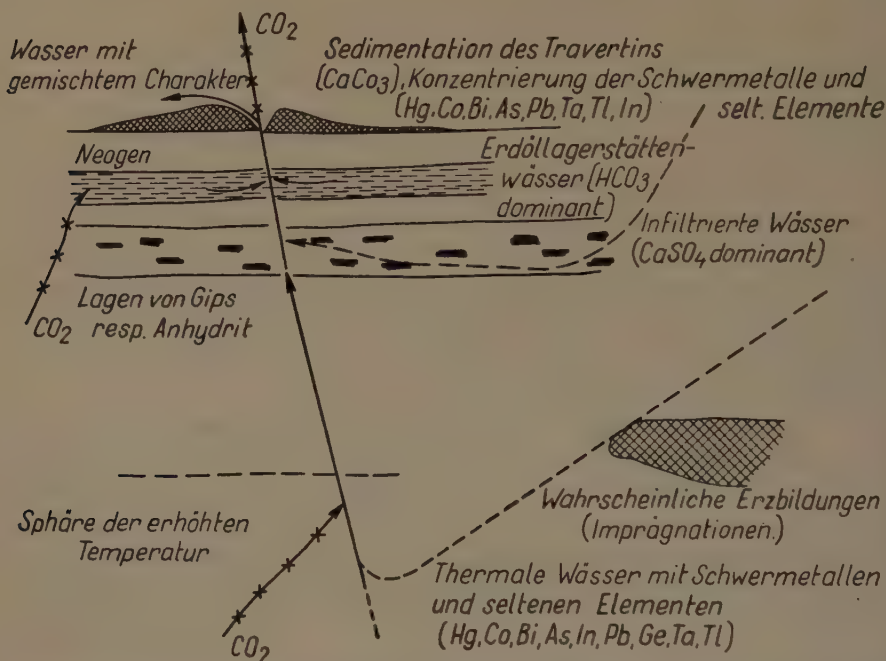


Abb. 8. Die Entstehung der chem. Zusammensetzung der Mineralwässer im SO der Slowakei (Lučenec—Levice)

b) die Provinz mit der Gruppe Ag, Pb, Cu, Zn (in den Wässern der Mittelslowakei allgemein weit verbreitet).

Diese zonare Verteilung deutet darauf hin, dass sich die gleiche Gruppe wie unter a) im angrenzenden Teil Ungarns, annähernd westlich der Linie Šahy (Tschechoslowakei) — Budapest, vor allem in den Thermalquellen, befinden sollte. Würde diese Annahme bestätigt werden, so wäre dies ein Beweis für die grosse Bedeutung der Ölfeldwässer bei der Bildung einiger Lagerstätten von sulfidischen Erzen. Die vollkommene Abgeschlossenheit der Horizonte, die früher gewiss schwefelwasserstoffreiche Ölfeldwässer enthielten und die tektonische Unberührtheit der Deckschichten bieten günstige Voraussetzungen zur Konzentration von Sulfiden solcher Elemente, wie z. B. Hg. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass in den tieferen Partien der Erdkruste auf unga-

rischem Gebiet reiche vererzte Zonen vorkommen. Über den Charakter der Vererzung kann man viel durch Spektralanalyse der Wässer und deren Ablagerungen erfahren. In einer mit mächtigen Schichtfolgen junger Sedimentgesteine bedeckten Gegend hat die Spektralanalyse der Wässer die gleiche Bedeutung wie eine Tiefbohrung und ausserdem können auch die kartographisch ausgewerteten Analysen viel zuverlässigere Ergebnisse bieten.

Sehr richtig wirft GERMANOW [15] der magmatogenen Theorie über die Entstehung der Erze eine Reihe von Mängeln vor, vor allem das vollkommene Ausserachtlassen der aktiven regionalen Rolle der geologischen Bedingungen. Der magmatogenen Theorie zufolge haben die hydrothermalen Lösungen, d. h. die Wässer und deren spezifische Komponenten (einschliesslich der Metalle und des Schwefels der Sulfide) ihren Ursprung ausschliesslich im Magma.

Die erwähnte Theorie gab aber bisher noch keine zuverlässige Aufklärung über die Verfrachtung der Sulfide durch die magmatischen Wässer. Die Annahme, dass die beiden wichtigen Komponenten, Schwefel und Metalle, aus einer Quelle stammen und durch ein- und dieselbe Lösung transportiert werden, ist unhaltbar, da es infolge der geringen Löslichkeit der Sulfide rasch zu deren Ausfällen kommen müsste.

Alle diese Tatsachen unterstützen GERMANOWS Theorie, dass der Ursprung des Schwefels der Sulfide im geologischen Medium zu suchen ist; die Konzentration der Sulfide beginnt bei der Begegnung der schwefelwasserstoffhaltigen Wässer mit Chloriden oder anderen löslichen Verbindungen dieser Metalle.

In grösseren Tiefen gibt GERMANOW die Möglichkeit einer rein chemischen Sulfatreduktion zu, die bei erhöhter Temperatur (über 100°C), d. h. in einem Temperaturbereich, in dem mikrobielles Leben nicht mehr möglich ist, verläuft. Diese Reduktion geht durch die Reaktion von gelösten und festen Sulfaten mit Methan unter Entstehung von H_2S und CO_2 vor sich.

Was die vertikale zonare Verteilung der Wässer betrifft, so werden zwei hydrogeochemische Profile (von der Oberfläche nach unten gerechnet) unterschieden:

- a) $\text{HCO}_3 - \text{SO}_4'' - \text{Cl}$ in nicht bituminösen Gesteinen, und
- b) $\text{HCO}_3 - \text{SO}_4'' - \text{H}_2\text{S} - \text{Cl}$ in bituminösen Gesteinen.

Die hoch mineralisierten Wässer der chloridischen Gruppe, d. h. unseren Kenntnissen zufolge die Wässer des natrium-kalzium-chloridischen Typs, sind wichtig durch ihren Gehalt an einigen, in erhöhtem Mass angesammelten Komponenten, wie Ba, Sr, Fe, Cu, Zn, Pb, B u. a. (fossile Wässer, nicht aber Erdöllagerstättenwässer).

Die oben angeführten Tatsachen gaben Anlass zu GERMANOWS folgender Schlussfolgerung: falls eine aus dem magmatischen Herd oder aus tieferen wasserführenden und durch eine der genannten Komponenten angereicherten Horizonten stammende wässrige Lösung im hydrogeochemischen Profil dieses oder jenes Typs zirkuliert, so wird sie in den einzelnen hydrogeochemischen

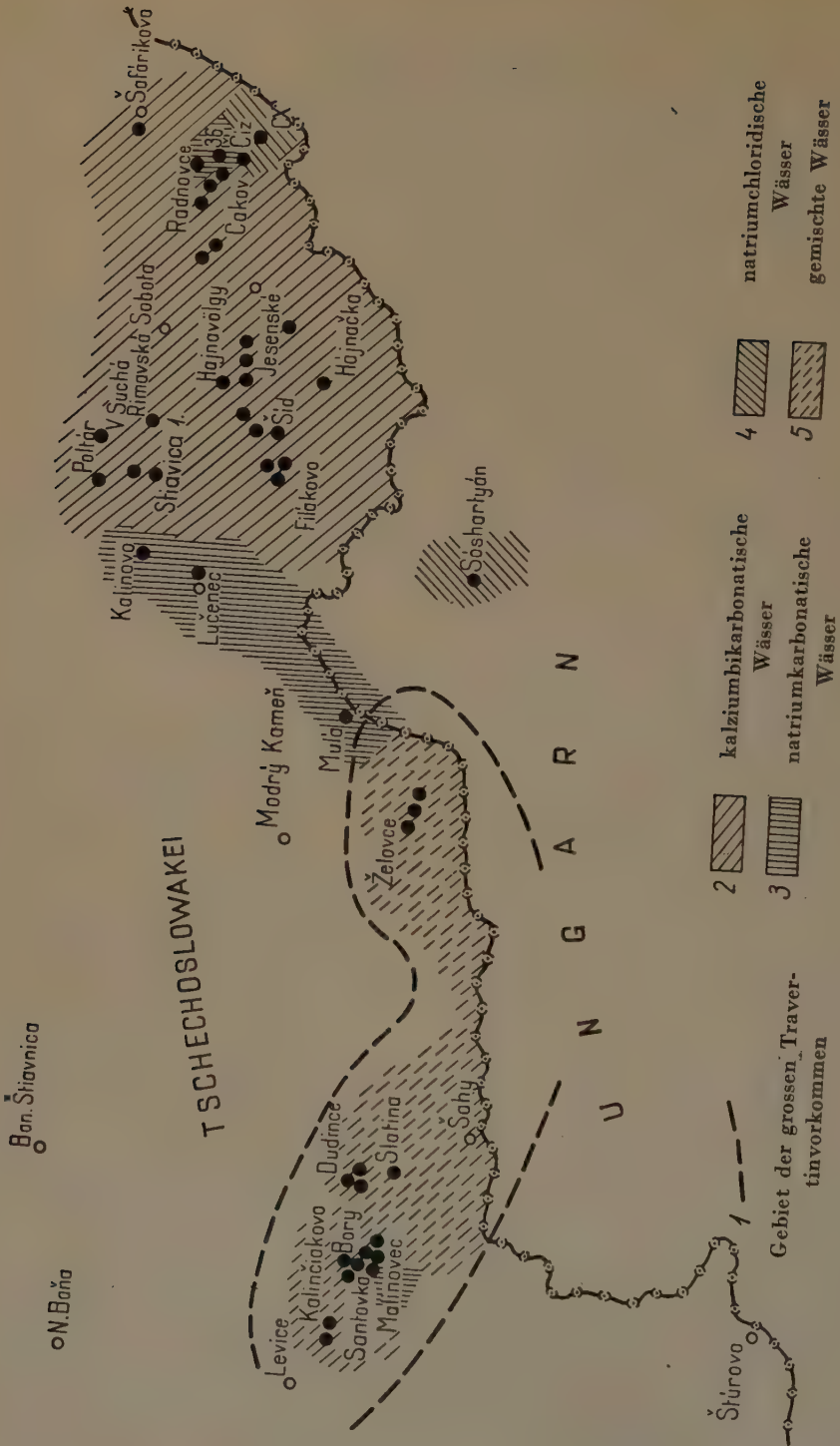


Abb. 9

Zonen durch die jeweils anfallenden Bestandteile angereichert. Die aus solchen Wässern entstehenden hydrothermalen Minerale können daher durch einige Komponenten der Wässer des hydrogeochemischen Profils angereichert werden, ungeachtet dessen, dass die Mineralkomponenten der Erzgänge bei ihrer Bildung vom Charakter des Mischwassers abhängig sind. Das heisst mit anderen Worten, dass in der tiefsten hydrogeochemischen Zone — in der Zone der hoch mineralisierten natrium-kalzium-chloridischen Laugen — die Wässer durch Lithium, Bor, Natrium, Kali, Chlor u. a. angereichert werden können; in den höheren Zonen ist die Bildung von Sulfiden der Schwermetalle möglich, noch höher der Karbonate und Sulfate. In der kalziumbikarbonatischen Zone können die Karbonate unter den übrigen Erzkomponenten bereits eine vorherrschende Stellung einnehmen.

All dies bedeutet, dass es bei der Entstehung von Sulfiden der Schwermetalle mehrere Möglichkeiten gibt:

a) Kontakt der natrium-kalzium-chloridischen, durch Erze (Cu, Fe, Zn usw.) angereicherter Grundwässer mit den Wässern der höheren Zone, d. i. mit den natrium-bikarbonatischen, schwefelwasserstoffhaltigen Wässern;

b) Kontakt des kalzium-bikarbonatischen oder sulfatischen Wassers der oberen Zone mit dem schwefelwasserstoffhaltigen Wasser des natrium-bikarbonatischen Typs;

c) Kontakt der hydrothermalen Lösungen mit den schwefelwasserstoffhaltigen Wässern.

Hieraus ist ersichtlich, dass die Anwesenheit von hydrothermalen Lösungen zur Bildung der sulfidischen »hydrothermalen« Erze nicht notwendig ist.

Die beiden beschriebenen Gebiete (Luhačovice und Lučenec—Levice) zu denen wir auch die westböhmisches Gegenden reihen können, sind nur ein kleines Beispiel jener Gebiete, in denen die Beteiligung der Ölfeldwässer an der Entstehung der hydrothermalen Erze anzunehmen ist. Bei Luhačovice, und gleichfalls auch bei Lučenec—Levice ist die vulkanische Tätigkeit an das jüngere?) Tertiär gebunden, die hier vorkommenden Ölfeldwässer stammen aus dem Jung- und Alttertiär. Bei Karlsbad datiert die vulkanische Tätigkeit aus dem Jungtertiär bis Quartär, die Ölfeldwässer stammen jedoch aus der Kreide. Wie man sieht, sind die Ölfeldwässer in den Sedimentgesteinen sehr verbreitet: nicht nur vom geographischen Standpunkt aus, sondern auch quantitativ nehmen die Ölfeldwässer gemeinsam mit den hoch mineralisierten fossilen Laugen unter den übrigen Wässern der Erdkruste eine führende Stellung ein; die kalzium-bikarbonatischen Wässer bilden hier scheinbar keine Ausnahme. Die Anwesenheit von Ölfeldwässern wurde in Tiefen bis 6000 m festgestellt, es ist nicht ausgeschlossen, dass sie auch in noch grösseren Tiefen vorkommen. Man ist heute der Ansicht, dass sich die hydrothermalen Prozesse

gewöhnlich in Tiefen bis 5000 m, seltener bis 10 000 m, abspielen. Diese Annahmen können aber auch stark übertrieben sein, denn sie entstanden nur auf Grund der bestehenden Prinzipien der magmatischen Juvenilität, ohne Beachtung der Ölfeld- und anderen Grundwässer und der von ihnen gebildeten spezifischen Bedingungen.

Unter diesen Voraussetzungen spricht daher nichts gegen die Annahme, dass die hydrothermalen sulfidischen Erze, ähnlich wie bei den sedimentären Prozessen, durch blossen Kontakt der magmatischen Lösungen, bzw. der die diesbezüglichen Mineralien verfrachtenden Dämpfe, mit den schwefelwasserstoffhaltigen Wässern gebildet werden konnten.

Falls wir diese Möglichkeit zugeben, dann ist GERMANOW'S Voraussetzung einer rein chemischen Sulfatreduktion in grossen Tiefen überflüssig, denn die Kapazität der Desulfatisierung in den Ölfeldwässern genügt zum Ausfällen einer gewaltigen Menge von Sulfiden, abgesehen davon, dass sich die hydrothermalen Prozesse — falls wir die erwähnte Theorie akzeptieren — in viel grösserer Nähe der Erdoberfläche abspielen können, als im Falle der tatsächlichen Gültigkeit der magmatogenen Theorie nötig wäre. Selbstverständlich hatten auch in diesem Fall — ähnlich wie bei den Schwefellagerstätten — die quantitativen Verhältnisse beider Media sowie deren Kapazität bei der Entstehung der Lagerstätten ausschlaggebende Bedeutung.

Durch eingehende Untersuchungen der tschechoslowakischen Mineralwässer wurde erwiesen, dass das juvenile Wasser — soweit man überhaupt von seiner Existenz sprechen kann — eine Ausnahme bildet. Praktisch gehören alle kalten und heissen Quellen der Tschechoslowakei (ebenso Ungarns) zu den vadosen, fossilen oder gemischten Wässern, wogegen das juvenile Wasser (falls es überhaupt vorkommt) nur einen kleinen und unbedeutenden Teil der heissen Quellen bildet. Keinesfalls können wir behaupten, dass die juvenilen Wässer den heissen Quellen ein bedeutendes Quantum von Mineralisalen zuführen.

Es wurde festgestellt, dass die Sedimentgesteine bis in grosse Tiefen reich an mineralisierten Wässern verschiedensten Charakters sind. Die von GERMANOW vorgeschlagene vertikale hydrogeochemische zonare Verteilung der Wässer entspricht unseren in den verschiedensten Gebieten Mitteleuropas gemachten Feststellungen. Das hydrogeochemische Profil der bituminösen Gesteine gestaltet sich unserer Ansicht nach wie folgt:

a) die Zone der kalzium-bikarbonatischen Wässer, in verhältnismässig geringer Tiefe unter der Erdoberfläche, gewöhnlich einige zehn Meter. Die Wässer sind sehr schwach mineralisiert, der Gehalt an gelösten anorganischen Stoffen überschreitet nur ausnahmsweise 1000 mg/l, im Wasser herrschen grösstenteils Oxydationsbedingungen vor;

b) die Zone der kalzium-sulfatischen Wässer liegt unter der kalzium-bikarbonatischen Zone, nimmt manchmal aber auch ihre Stelle ein. Die Mine-

ralisation der Wässer erreicht Werte um 2000 mg/l; meist weisen sie Oxydationsbedingungen auf;

c) die Zone der natrium-bikarbonatischen Wässer, der Gehalt an gelösten mineralischen Salzen erreicht Werte von einigen g/l, manchmal auch einige Zehner g/l; das Wasser zeigt gewöhnlich sehr starke Reduktionsbedingungen, in tektonisch gestörten Geländen wirkt es schwach reduzierend bis oxydierend;

d) die Zone der hoch mineralisierten natrium-kalzium-chloridischen Wässer. Hier erreicht die Mineralisation hohe Werte, manchmal einige Zehner bis Hunderte g/l. Das Wasser zeigt unter Umständen Reduktionsbedingungen bis starke Reduktionsbedingungen.

Derartige Profile sind in den sedimentären Schichtfolgen verschiedener Gebiete Mitteleuropas ziemlich häufig, oft finden wir sie z. B. in der Tschechoslowakei, in Ungarn und Polen. In einigen Fällen sind die Grenzen dieser hydrogeochemischen Zonen allerdings nicht scharf, sondern weisen eine Reihe von Übergängen auf.

Hoch mineralisierte Wässer, die einst gewiss den Charakter von Ölfeldwässern trugen, wurden in einer Anzahl von Erzgruben festgestellt. Ein allgemein bekanntes Beispiel sind die Wässer der Quecksilberlagerstätte Steamboat Springs, Sulphur Banc u. a. Auch EMMONS¹ erwähnt bei den chemischen Analysen der Wässer von Erzlagerstätten das sehr bemerkenswerte Vorkommen von hoch mineralisierten Salzlaugen. Von den in der Tschechoslowakei bekannten Austrittstellen sind vor allem die heissen Quellen von Banská Štiavnica zu nennen. Diese Wässer gehörten früher zweifellos zum natriumbikarbonatischen Typ, später jedoch änderte sich ihr Chemismus durch Mischen mit sulfatischem Wasser. Die Folgen dieser Mischung sind besonders dann ersichtlich, wenn wir die graphische Deutung der Wässer von Brusno mit den Wässern von Banská Štiavnica vergleichen — jenes Wasser ist kalt, dieses heiss (Temperatur 48,7° C) und tritt in einem Stollen in der Tiefe zutage. Diese Austrittsstelle befindet sich in einem breiten Gebiet tertiärer andesitischer Eruptivgesteine.

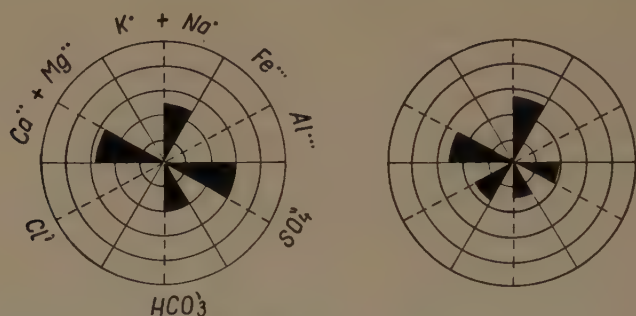
Unter der Andesitdecke befinden sich daher die geologisch älteren Wässer der einstigen Erdöllagerstätten, die in der geologischen Vergangenheit einige wichtige Vorgänge beeinflussen konnten.

Ein ähnliches Beispiel sind die westböhmisches Thermalquellen, vor allem Karlsbad, Franzensbad u. a. Auch hier hatte das ursprüngliche Wasser natriumbikarbonatischen Ölfeldcharakter und stammte gewiss aus den Kreideablagerungen. Nach der Zuführung von Sulfaten änderte sich jedoch das chemische Verhalten dieser Quellen.

¹ EMMONS W. H.: The Enrichment of Ore Deposits, US Geol. Survey, Bull. 625. 1917.

Weitere Änderungen im ursprünglichen Chemismus des Wassers wurden nicht beobachtet. Daraus schliesst man, dass das juvenile Wasser — falls es existierte — das resultierende Wasser durch keine spezifischen Komponenten angereichert hat, und zwar deshalb, da alle Bestandteile dieses Wassers vor Erreichen der Oberfläche gefällt wurden. Den einzigen Rückstand konnten die Spurenelemente bilden, die in spezifischen »Erzassoziationen« in den Sintern und Travertinen anwesend sind.

Die aus den Ölfeldern stammenden Mineralwässer zerlegen nun — wie ich vermute — die Lagerstätten jener Metalle, zu deren Bildung sie im früheren Abschnitt ihre Existenz beigetragen hatten. Hierzu ist allerdings zu bemerken,



Lokalität:	Banská Štiavnica	Brusno
Mineralisation mg/l:	2133,0	3000 – 4000
Temperatur °C:	48,7	16,5 – 19,6

Abb. 10

dass es sich in diesem Fall heute schon um Wässer mit Oxydationscharakter handelt.

Ungemein interessant ist der Ursprung der Sulfate in den gemischten Mineralwässern Westböhmens. (Dass es sich hier um Mischwässer handelt, die ursprünglich zum Typ der Ölfeldwässer gehörten, geht aus ihrem ziemlich hohen Gehalt an Jod und Brom und anderen typischen Bestandteilen hervor.)

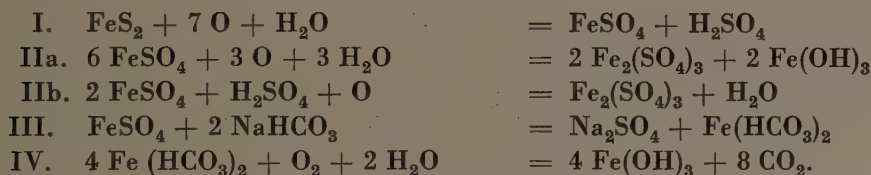
In diesem Zusammenhang sei besonders der *Karlsbader* heisse »Sprudel« erwähnt, der jährlich 6000 t Salze an die Oberfläche befördert, hiervon

ca. 1300 t Na_2CO_3
 1000 t NaCl
 2400 t Na_2SO_4
 1000 t CaCO_3 .

Auf Grund der erfolgten Untersuchungen der Schotterterassen und Travertine wird das Alter des Sprudels auf ungefähr 250 000 Jahre geschätzt

(das Alter der Quelle in ihrer heutigen Zusammensetzung [29]). Nehmen wir also an, dass die Angaben über das Alter stimmen, dann brachte die Quelle bis zum heutigen Tage die phantastische Menge von 1 500 000 000 t Salz aus dem Erdinnern an die Oberfläche, davon 600 000 000 t Natriumsulfat. Es ist problematisch, obman den Sulfation-Gehalt aus dem Gips der tertiären Sedimente ableiten kann; keinesfalls kann aber der Sulfatkomponente der Wässer juveniler Ursprung zugeschrieben werden, denn der Charakter der heissen Wässer dieses Typs unterscheidet sich überhaupt nicht von den in diesem Gebiet vorkommenden kalten Wässern, z. B. von den Quellen von Marienbad.

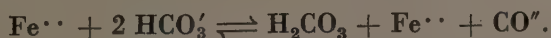
Es dürfte eher wahrscheinlich sein, dass die Sulfatkomponente aus den älteren Gesteinen stammt. Herr Prof. SZÁDECZKY-KARDOSS hatte die Güte uns mitzuteilen, dass die natrium- und magnesium-sulfatischen Wässer Ungarns ihre sulfatische Komponente aus den an Bakteriopyrit, d. h. an feinen Pyritkügelchen reichen Kisceller Tonen beziehen. Hier sind daher folgende Vorgänge anzunehmen:



Es ist allerdings begreiflich, dass der Verlauf der beschriebenen Prozesse viel komplizierter sein und eine ganze Reihe von untergeordneten Vorgängen durchmachen kann. In Westböhmen können sich bei Beteiligung der verschiedensten Wässer ähnliche Vorgänge abspielen; der resultierende Wassertyp ist in beiden Fällen gleich.

Die diesbezüglichen Prozesse können vor allem in folgenden zwei Richtungen verlaufen:

a) Beide Varianten gehen von der Voraussetzung aus, dass die Gesteine dieses Gebietes reich an Pyrit sind. Das vadose sauerstoffreiche Wasser oxydiert Pyrit und andere Sulfide nach Schema I—II. Dieses scheinbar saure Wasser kommt im Erdinnern mit natriumbikarbonatischem, sauerstofffreiem reduzierend wirkenden Wasser mit stark erhöhter Temperatur in Berührung (III). Auf diese Weise könnte an den Kontaktstellen und während des weiteren Wasserlaufes in einigen Fällen Siderit abgesetzt werden:



Ein Teil des Eisens bleibt in Lösung und wird erst nach Erreichen der Erdoberfläche in Form von Hydroxyd gefällt. Diesen Vorgang bezeugt der hohe

Eisengehalt im Wasser des Sprudels, sowie der Umstand, dass sich an den in die Quelle getauchten Gegenständen Hydroxyd absetzt.

b) Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass die Sulfide unter Beteiligung von Schwefelwasserstoff der Ölfeldwässer durch Fällern des Eisens und anderer Schwermetalle aus den möglicherweise hydrothermalen Lösungen entstanden, was im gegebenen Gebiet gewiss möglich war. In dieser Phase ihrer Existenz, waren die Ölfeldwässer vielleicht auch die Ursache der Konzentration der Sulfide.

In der zweiten Phase oxydierten jedoch die vadosen Wässer den Pyrit und bewirkten nach Schema III auf diese Weise die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Wässer.

Die Sulfide können in jungen (tertiären) Gesteinen enthalten sein, in viel grösserem Ausmass ist jedoch ihr Vorkommen in den älteren, vor-tertiären Gesteinen vorauszusetzen.

Diese Varianten, besonders die zweite, die Entstehung der chemischen Zusammensetzung der Wässer Westböhmens betreffend, sind scheinbar annehmbarer, als meine ursprüngliche Theorie über die Mischung der natriumkarbonatischen und kalziumsulfatischen Wässer der neogenen Sedimente. Das Einzugsgebiet des Wassers muss ausserordentlich gross sein; die Kapazität der Quelle bezeugt die Akkumulation von gewaltigen Mengen natriumbikarbonatischen Wassers in den Gesteinen der böhmischen Kreideformation. Es ist begreiflich, dass es in einem geologisch so schwierigen Gebiet nicht leicht ist, genaue Schlussfolgerungen zu ziehen, um so mehr, als hier die Tiefen ab 1000 m für uns terra incognita sind. Es ändert sich jedoch nichts an der Tatsache, dass man den Ursprung der Sulfate wohl kaum in den neogenen Sedimenten suchen kann, wenn man in Erwägung zieht, dass im Jahr 1937 die Gipsausbeute auf der ganzen Welt ungefähr 10 000 000 t betrug. Um so auffälliger ist die Menge der vom Sprudel bereits hochbeförderten Salze, wobei jedoch nicht berücksichtigt wird, dass diese Wässer in der geologischen Vergangenheit wahrscheinlich an Mineralsalzen reicher waren als heute. Der Verlauf der geschilderten Prozesse konnte zwar nicht verlässlich bewiesen werden, eine Diskussion über die Möglichkeit ihrer Existenz dürfte aber überflüssig sein. Dass diese Prozesse nicht nur möglich, sondern auch wahrscheinlich sind, beweist der Einfluss der Ölfeldwässer auf die chemische Zusammensetzung der Gesteine, vor allem der Eruptivgesteine (siehe Artikel Vb).

Ich vertrete wie GERMANOW den Standpunkt, dass die geologischen Bedingungen bei der Entstehung der hydrothermalen sulfidischen Erze ein sehr wichtiger Faktor sind. Das in den Gesteinen enthaltene Wasser ist ein untrennbarer Bestandteil der geologischen Verhältnisse. Es wurde bewiesen, dass die hydrothermalen Lösungen, zumindest in den angeführten Fällen, die Wässer durch keine quantitativ bedeutende Komponente angereichert

haben. Falls es aber trotzdem zu einer gewissen Anreicherung kam, fand diese in der Zusammensetzung der zutage tretenden Wässer keinen Ausdruck, da die metallischen Komponenten vor Erreichen der Oberfläche durch den Schwefelwasserstoff der Wässer gefällt wurden.

Es bleibt daher noch zu beweisen, ob in der geologischen Vergangenheit in den Ölfeldwässern so gewaltige Akkumulationen der für die Anhäufung von wirtschaftlich wertvollen Lagerstätten von Schwefel, Sulfiden usw. erforderlichen Komponenten existierten. Zu Überlegungen dieser Art muss nicht einmal die Menge der Ölfeldwässer in den bekannten grossen Erdölgebieten errechnet werden, hierzu genügt eine sehr einfache Berechnung, die von den im Karlsbader Sprudel festgestellten bekannten Tatsachen abgeleitet wurde. Die Zugehörigkeit dieser Quelle zu den Wässern der ehemaligen Erdöllagerstätten der Böhmisches Kreide steht ausser Zweifel und wurde schon früher bewiesen [56].

Während der 250 000 Jahre ihres Bestehens in der heutigen Zusammensetzung beförderte die erwähnte Quelle mehr als 1,5 Milliarden t von mineralischen Salzen aus dem Erdinnern an die Oberfläche. Die angeführte Zeitspanne ist allerdings minimal. Nehmen wir nun an, dass die Sulfatkomponente der Wässer aus den neogenen gipsführenden Sedimenten stammt, so entspricht diese Zahl verhältnismässig gut der Wirklichkeit. Aus der Gesamtmenge der hochbeförderten Salze entfallen 250 Millionen t auf Natriumchlorid, 325 Millionen t auf Natriumkarbonat und 250 Millionen t auf Kalziumkarbonat. Daraus ist ersichtlich, um welch grosse Mengen es sich in diesem Fall handelt und zugleich wird dadurch auch die vorausgesetzte Entstehung von grossen Travertinakkumulationen begründet. Der Sprudel beförderte ausser den angeführten Salzen noch 600 Millionen t Natriumsulfat zutage, zu dessen Entstehung die gleiche Menge Gips, genauer 574 956 000 t, nötig wären, wenn meine alte Theorie über das chemische Verhalten dieser Quelle ihre Gültigkeit behält [56].

Würden unter günstigeren Bedingungen alle Sulfate reduziert werden, so würden im Verlaufe der geologischen Entwicklung nur aus der angeführten Menge 143 908 923 t H_2S entstehen, der 135 440 275 t elementaren Schwefels liefern könnte, bzw. unter anderen Bedingungen 506 750 190 t FeS_2 . Es ist aber nochmals zu betonen, dass der älteste Bestandteil dieses Wassers ohne Zweifel aus der Kreide stammt; in dieser Summe ist daher gewiss nicht die ganze Menge von Schwefelwasserstoff enthalten, der seit der Entstehung dieses Wassers, d. h. vom Kreidezeitalter bis zum jüngeren Tertiär, gebildet wurde.

Um welch gewaltige Massen von H_2S es sich handelt, geht aus folgenden Überlegungen hervor: wenn wir annehmen, dass die desulfizierenden Bakterien für jeden Liter des vom Sprudel emporgebrachten Wassers nur 10 mg H_2S produzierten, dann wären während des minimalen Bestehens dieser

Quelle, d. h. in den angegebenen 250 000 Jahren, 2 592 000 t Schwefelwasserstoff entstanden, der eine Lagerstätte mit der Kapazität von 9 143 854 t Pyrit bilden könnte. Diese Annahme ist natürlich zu niedrig gegriffen, da während der Existenz der Ölfeldwässer in diesem Gebiet (von der Kreide bis zum Neogen) hundert- und tausendmal mehr Schwefelwasserstoff gebildet werden konnte. Dabei berücksichtige ich nur das bereits aus den Kreideablagerungen gelöste Wasser und lasse das Wasser, das bis heute in den Sedimenten der Böhmisches Kreide anwesend ist, ausser acht, welches bestimmt die Menge des bereits gelösten Wassers überschreitet.

Aber auch in diesem Fall konnte der verhältnismässig geringe Gehalt an H_2S in 1 Liter Wasser zur Bildung von grossen Sulfidanhäufungen ausreichen. Erwägen wir nur, wie wichtig dieser Prozess sein könnte, wenn die durchschnittliche Schwefelwasserstoffproduktion der Bakterien Werte von 600 mg/l oder mehr erreichen würde.

Quantitative Einwendungen gegen die mögliche Existenz der angeführten Prozesse in der Natur sind daher unhaltbar.

IV. Die Beteiligung der Ölfeldwässer an der Bildung des Travertins

Für die Entstehung der grossen Travertinanhäufungen gibt es bisher zwei Erklärungen:

- a) Travertin entsteht durch die Wasserpflanzen, die Verluste von CO_2 und daher auch das Ausfällen von CaCO_3 aus der Lösung verursachen,
- b) die Entstehung der Travertine ist ein rein physikalischer Vorgang; das Ausfällen des Travertins wird durch die Änderung der physikalischen Bedingungen verursacht, sobald das Wasser die Erdoberfläche erreicht.

Obzwar wir die Existenz des erstgenannten Vorganges annehmen müssen, so ist er quantitativ doch so bedeutungslos, dass die Möglichkeit der Entstehung grosser Travertinvorkommen praktisch ausgeschlossen ist.

Der Wirklichkeit dürfte eher der unter b) genannte Vorgang entsprechen, die diesbezüglichen Theorien berücksichtigen aber überhaupt nicht den Typ der die Travertinlagerstätten aufbauenden Wässer und lassen auch die Bedingung ausser acht, dass hier Wässer von spezifischer Zusammensetzung entstehen müssen.

Grosse Travertinvorkommen gibt es in der Tschechoslowakei in Westböhmen (Karlsbad u. a.), in Mähren (Tučín bei Přerov); die wirtschaftlich wichtigsten Lagerstätten befinden sich aber in der Slowakei. Bei der Prüfung der hydrogeochemischen Übersichtskarte der Slowakei stellen wir fest, dass hier die Travertinlagerstätten ausschliesslich an 2 Wassertypen gebunden sind:

- a) an die kalziumsulfatischen Wässer und
- b) an die natriumsulfatischen Wässer.

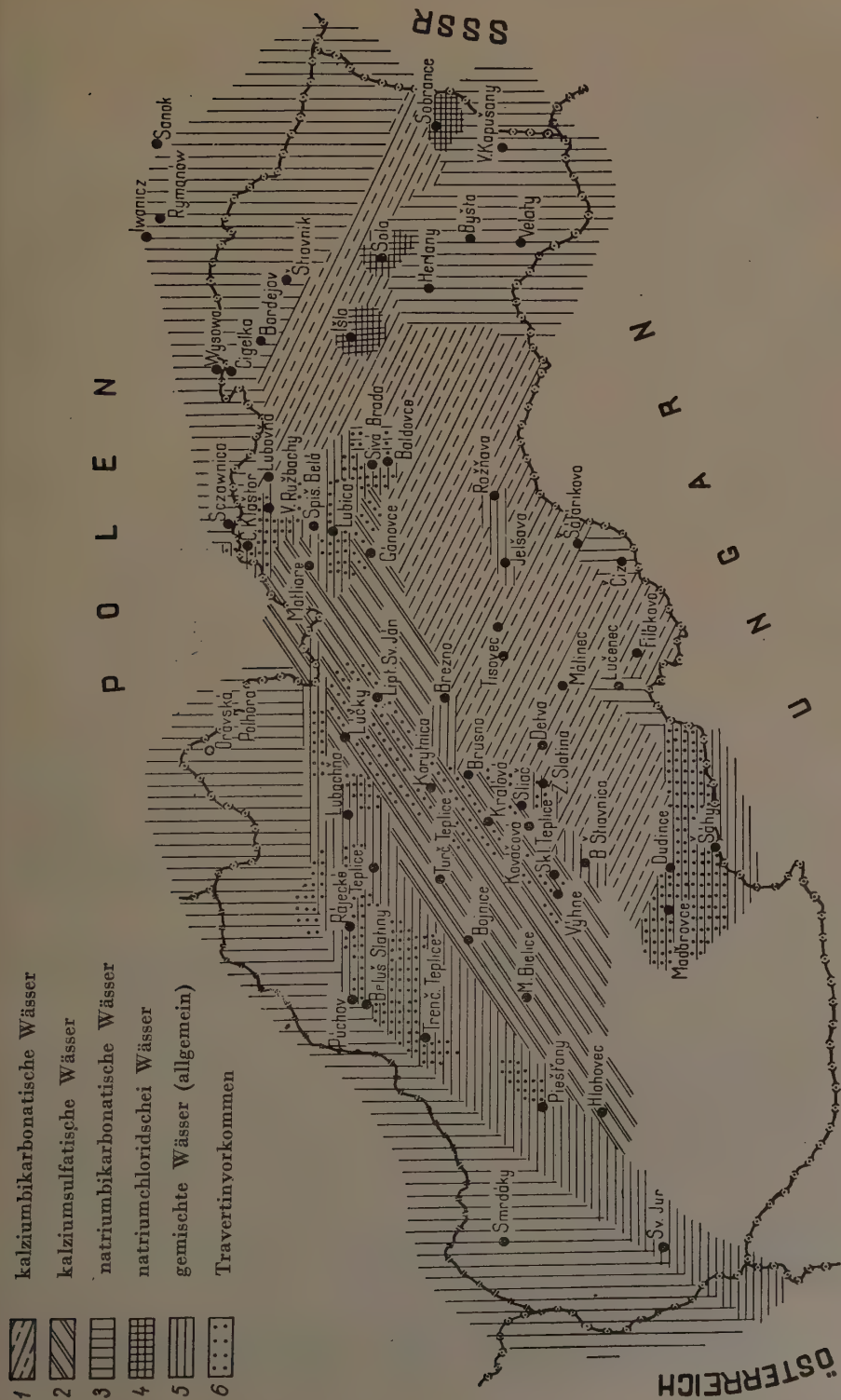


Abb. 11

Diese Erscheinung ist keinesfalls ein Zufall; durch genaue Untersuchungen wurde festgestellt, dass diese beiden Wassertypen bei der Bildung grosser Travertinlagerstätten ein sehr wichtiger Faktor sind.

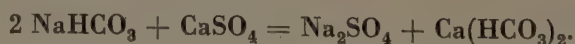
Das typische Beispiel einer Gegend mit häufigen Travertinvorkommen ist z. B. die Lokalität Sivá Brada (Ostslowakei).

Hier treten Mineralwässer des gleichen Typs wie bei Lučenec—Levice zutage; der natriumchloridische Typ der Ölfeldwässer wurde allerdings nicht vorgefunden, ist aber hier durch den gleichen hydrogeochemischen Typ, der seinen Ursprung jedoch im Salz hat, vertreten. Die Travertinvorkommen sind hier an die Zone der natriumsulfatischen Wässer gebunden. An der Zusammensetzung der einzelnen Wassertypen dieses Gebietes sind folgende Salze beteiligt:

Wassertypen			
natriumbikarbonatisch	natriumchloridisch	kalziumbikarbonatisch	natriumsulfatisch
NaCl	NaCl	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	NaCl
NaHCO_3	CaSO_4	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	Na_2SO_4
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$		CaSO_4	CaSO_4
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$			$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
J, Br			$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$
			J, Br

Der natriumsulfatische Wassertyp entsteht hier, ähnlich wie bei Lučenec—Levice und an jedem anderen Ort der Tschechoslowakei und Mitteleuropas durch Mischung der natriumbikarbonatischen und kalziumsulfatischen Wässer. Die natriumbikarbonatischen Wässer dieses Gebietes stammen aus den paläogenen Sedimenten; die kalziumsulfatischen sind vadose Wässer, die in den gipsführenden Triasablagerungen mineralisiert werden.

Die chemische Zusammensetzung der kalziumsulfatischen Wässer dieses Gebietes kennen wir nicht, auf Grund der Analysen ähnlicher Wässer aus der Mittelslowakei können wir aber voraussetzen, dass sie hauptsächlich aus folgenden Salzen gebildet werden: CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Das ursprüngliche natriumbikarbonatische Wasser (dieser Typ ist für den beschriebenen Vorgang als der wichtigste zu betrachten) enthält stets eine mehr oder weniger bedeutende Menge von Ca- und Mg-Bikarbonaten. Dieses Wasser ändert sich durch Mischen mit dem kalziumsulfatischen Typ und weist gleichzeitig noch weitere Mengen von saueren Ca- und Mg-Karbonaten auf. Die Umwandlung des chemischen Verhaltens dieses Wassers kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Unter den normalerweise an der Erdoberfläche herrschenden Bedingungen würde das Wasser eine solche Menge von Ca- und Mg-Karbonaten einfach nicht aufnehmen. In den tieferen Partien der Erdoberfläche herrschen allerdings ganz unterschiedliche Temperaturen und Druck, die zur Folge haben, dass die Salze in Lösung bleiben. Eine sehr wichtige Rolle spielt dabei die Menge des Kohlendioxyds. Es ist bemerkenswert, dass alle Travertin ablagernden Wässer reich an Kohlendioxyd postvulkanischen Ursprungs sind (oder es in der geologischen Vergangenheit waren), von dessen Anwesenheit die Menge des in Lösung bleibenden Kalziumkarbonats abhängig ist.

Die Mineralwässer des genannten Typs sind eigentlich durch Kalziumkarbonat übersättigte Lösungen. Sobald die Wässer dieses Typs die Erdoberfläche erreichen, kommt es zum raschen Absinken des partialen Drucks des Kohlendioxyds und daher zu seinem Entweichen in die Atmosphäre, zur Umwandlung der Bikarbonate in Karbonate und zu deren Fällung in Form von kalkhaltigem Tuff oder Travertin aus der Lösung. Die Geschwindigkeit der Ausfällung und der Bildung des Travertins ist in den einzelnen Fällen verschieden und hängt u. a. auch von der Ergiebigkeit der Quelle, von den atmosphärischen Niederschlägen usw. ab.

Die Travertine können begreiflicherweise auch aus kohlendioxydreichen Mineralquellen anderer Typen, z. B. aus kalziumbikarbonatischen, natriumbikarbonatischen und kalziumsulfatischen Quellen entstehen. Auf Grund der slowakischen Vorkommen kann man aber annehmen, dass dieser Vorgang nie die gleiche quantitative Bedeutung wie bei den geschilderten natriumsulfatischen Wässern erreicht.

Auf die gleiche Weise wie bei Sivá Brada entstanden auch die Travertine von Lučenec—Levice usw.; in Böhmen wurden so die bekannten Travertine von Karlsbad gebildet.

In einigen Fällen kam es in den Travertinen zur Ansammlung gewisser Elemente, z. B. von Mangan. Im Vergleich mit den übrigen Wässern der Slowakei ist Mangan in den Mineralwässern dieses Gebietes ebenfalls in erhöhtem Mass vorhanden, sein Gehalt erreicht Werte bis 8 mg/l. Diese Tatsache steht mit den aus einigen Lokalitäten westlich von Sivá Brada (Kyšovce) bekannten Lagerstätten von Manganerzen in direktem Zusammenhang; quantitative Untersuchungen des Mangans in den Wässern dieses Gebietes zeigten jedoch, dass seine Verbreitung viel grösser ist, als auf Grund der bekannten in Förderung stehenden Lagerstätten von Manganerzen zu schliessen wäre.

In den Travertinen der südöstlichen und mittleren Slowakei sammelt sich in erhöhtem Ausmass Germanium an. In den Travertinen von Badín (Kreis Banská Bystrica) wurde die grösste Konzentration dieses Elementes, u. zw. 3,46% GeO_2 in einer bei 110° C getrockneten Probe festgestellt. Durch genaue Untersuchung der tschechoslowakischen Travertine wird man gewiss noch weitere erhöhte Konzentrationen anderer Elemente feststellen.

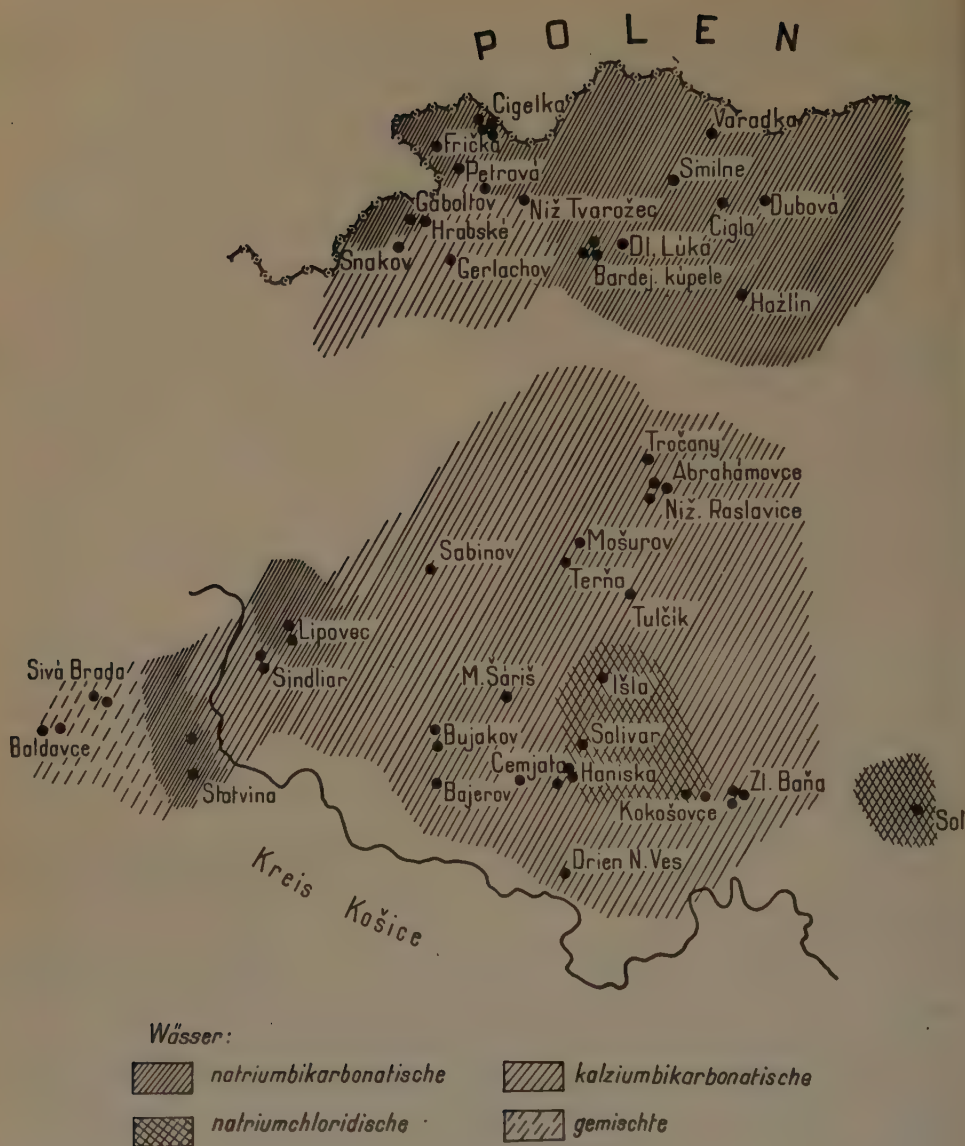


Abb. 12

Mit Rücksicht auf die Anhäufung von erhöhten Manganquanten in den nordostslowakischen Mineralwässern und Travertinen, sowie von Germanium in den Travertinen der südöstlichen und mittleren Slowakei ist das Auftreten einer erhöhten Menge von radioaktiven Elementen in einigen Travertinen Mitteleuropas sehr interessant. Auch hier spielten die Ölfeldwässer bei der Anhäufung von radioaktiven Elementen in den Travertinen

eine wichtige Rolle. Für diese ungewöhnliche Erscheinung habe ich folgende Erklärung: die radioaktiven Elemente waren ursprünglich in den Ölfeldwässern, u. zw. wahrscheinlich in den natrium-bikarbonatischen, enthalten. Es ist allgemein bekannt, dass das Erdöl und die Ölfeldwässer stets reich an radioaktiven Elementen sind, welcher Umstand auch die Grundlage der



Abb. 13 Manganinhalt der Mineralwässer im Kresie Prešov in mg/l

radioaktiven Methoden zur Erkundung von Erdöl- und Erdgaslagerstätten bildet. Das Erdöl enthält durchschnittlich in 1 Tonne 100 g Uran, die Ölfeldwässer 10 g Uran in 1 Tonne [33]. Der Ra-Gehalt ist im Erdöl verhältnismässig niedrig, in den salzhaltigen Wässern der Erdöllagerstätten erreicht er aber bemerkenswerte Höhen. Die Ölfeldwässer enthalten bis 10^{-10} g/ml Ra, während der Gehalt dieses Elementes im Meereswasser und in den Wässern der Erdoberfläche nur die Grösse 10^{-15} g/ml/Ra und in den sog. radioaktiven Quellen nicht mehr als 10^{-13} g/ml Ra erreicht. Ein Teil des Ra- und U-Gehaltes im Erdöl und in den Wässern stammte aus den Nebengesteinen, einen gewissen Teil bezieht es jedoch aus dem organischen Material, aus dem das Erdöl entstand und das auch an der Bildung des Chemismus der Erdölwässer beteiligt ist.

Nach den in den ölführenden Gebieten erfolgten tektonischen Störungen wurde den Ölfeldwässern der Kontakt mit der Erdoberfläche ermöglicht. Beim Aufstieg zur Erdoberfläche kamen die natriumbikarbonatischen Wässer mit kalziumsulfatischen Wässern in Berührung, wobei der natriumsulfatische Charakter gebildet wurde, so dass das hieraus entstehende Wasser durch Karbonate der alkalischen Erden übersättigt wurde.

Sobald das Wasser die Oberfläche erreichte und Änderungen in den thermodynamischen Verhältnissen eintraten, fielen die Ca^{++} und Mg^{++} Bikarbonate in Form von Travertin aus der Lösung und gemeinsam mit diesen wegen seiner geringen Löslichkeit auch RaSO_4 . (Wie bekannt, können nur sulfatfreie Wässer, oder solche, in denen eine minimale Menge von Sulfaten gelöst ist, Radiumsalze aus den Gesteinen auslaugen. Auf diese Weise kam es in den Travertinen zu einer gewissen Akkumulation von Ra; den grössten Anlass zu dieser Anhäufung gaben also die Ölfeldwässer. Das Vermischen der natriumbikarbonatischen und kalziumsulfatischen Wässer scheint daher eine notwendige Bedingung für die Entstehung von Travertinlagerstätten zu sein.) In den Ölfeldern der USA wurde allerdings festgestellt, dass die Karbonate der alkalischen Erden in gewissem Ausmass auch aus den durch kalziumkarbonatische Sickerwässer wenig gestörten Ölfeldwässern gefällt werden. Sinter setzt sich an den Futterrohren der Tiefbohrungen, besonders an den perforierten Stellen ab; er ist stark durch radioaktive Elemente angereichert, so dass die Bohrlochdiagramme (bei Bohrlochmessungen mit Gammastrahlen) starke Anomalien aufweisen [18].

V. Der Einfluss der Ölfeldwässer auf die chemische Zusammensetzung der Gesteine

Ausser den angeführten Vorgängen, die unter Umständen grosse Anhäufungen wichtiger Rohstoffe verursachten, konnten die Ölfeldwässer auch die chemische Zusammensetzung der Sediment- und Eruptivgesteine beeinflussen. Auch in diesem Fall kann es sich um bedeutende Anhäufungen von Salzen handeln.

A) Die Ölfeldwässer und die Konzentration der Salze in den Sedimentgesteinen

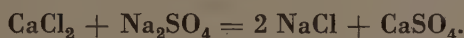
Die Anwesenheit zahlreicher Ölfeldwässer in den Sedimentgesteinen hat manchmal Änderungen in deren chemischem Verhalten zur Folge. Es handelt sich hier um einige der bereits beschriebenen Erscheinungen, wie z. B. das Auslaugen von Gips aus den Gesteinen, seine Reduktion durch Bakterien unter Entstehung von Schwefelwasserstoff, um die mögliche Bildung von Pyrit und Anreicherung der Gesteine. Wie bereits gesagt, können diese Vorgänge eine grosse Bedeutung haben, aber auch dann, wenn wirt-

schaftlich wichtige Akkumulationen nicht entstehen, wird der Chemismus der Sedimentgesteine stark beeinflusst. Umwandlungen der Gesteine werden aber nicht nur durch die genannten Vorgänge, sondern auch durch den sog. Ionenaustausch verursacht, der aber quantitativ nicht so wichtig ist.

Eine der wichtigsten Erscheinungen bei der Beeinflussung des Chemismus der Sedimentgesteine durch die Ölfeldwässer ist das Durchsalzen des Bodens, das bei der Migration der natrium-bikarbonatischen oder natrium-kalziumchloridischen Grundwässer aus den Erdöllagerstätten zur Erdoberfläche erfolgt. Die wichtigste Voraussetzung hierzu ist in beiden Fällen der hohe Sulfatgehalt der Sediment-Gesteine und Böden. Die Migration der beiden erwähnten Wässer aus der Lagerstätte zur Erdoberfläche wurde unwiderlegbar bewiesen; diese Erscheinung selbst, bzw. einige ihrer Folgen, sind der Gegenstand einiger Varianten der geochemischen Prospektionsmethoden, die bei der Erkundung von Erdöl- und Erdgaslagerstätten Anwendung finden.

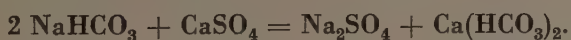
Beim Kontakt der Grundwässer mit den gipshaltigen Gesteinen und Böden kann es zu folgenden Reaktionen kommen:

1) Die natriumkalziumchloridischen Grundwässer reagieren mit den in den Gesteinen bzw. Böden anwesenden Na- und Mg-Sulfaten wie folgt:



Die Folgen dieses Vorganges sind das Anreichern des Bodens durch Gips und die Bildung von sulfatischen Anomalien (Gipsanomalien) in den Böden.

2) Die natriumbikarbonatischen Wässer reagieren mit dem in den Böden und Gesteinen befindlichen Gips wie folgt:



Diese Reaktion hat den Rückgang von Gips in den Böden und Gesteinen und starke Anreicherung der Böden durch Natriumsulfat zur Folge.

Die zweite Reaktion ist die Ursache der gewaltigen Akkumulationen von Natriumsulfat, das im Boden an einigen Stellen eine Menge erreicht, die nur in hunderttausenden von Tonnen errechnet werden kann. Die Reaktion ist die gleiche wie bei der Entstehung der natriumsulfatischen Wässer, allerdings müssen bei der Anhäufung von Natriumsulfat in den Böden gewisse geologische und klimatische Bedingungen gegeben sein. Zu grossen Anhäufungen kommt es in den tief gelegenen, verhältnismässig trockenen Gegenden, d. h. in Gebieten mit sehr geringfügigen atmosphärischen Niederschlägen. Eine wichtige Rolle spielt die erschwerte Zirkulation der Grundwässer und die Möglichkeit ihrer raschen Verdunstung.

Geeignete Gebiete sind in dieser Hinsicht Südmähren, gewisse Gebiete in Ungarn und Rumänien usw. Ein wegen des hohen Vorkommens von Natriumsulfat interessantes Gebiet liegt östlich von Brünn (Mähren, Tsche-

choslowakei), etwa zwischen den Ortschaften Šarátice und Židlochovice. Dieses Gebiet hat eine Fläche von ca. 240 km². Der Salzgehalt der Böden und Sediment-Gesteine beträgt einige Gramm bis 300 g/dm³. Die Mächtigkeit der sulfathaltigen Schichten erreicht hier bis 6 m und mehr. Wenn wir eine durchschnittliche Salinität von 100 g/dm³ und eine durchschnittliche Mächtigkeit der salzhaltigen Schichten von 2 m annehmen, so ergibt sich hier unter diesen Bedingungen ein Salzgehalt von 480 000 t. Diese Zahl stellt allerdings den minimalen Salzgehalt auf einer minimalen Fläche dar, denn das sulfathaltige Gebiet nimmt praktisch den Grossteil Südmährens ein, und der Sulfatgehalt sowie die Mächtigkeit der sulfathaltigen Schichten liegt im Durchschnitt höher.

Die an Natriumsulfat und anderen Salzen reichen Böden mit dem gleichen Ursprung wie in Südmähren, sind auch in Ungarn ausserordentlich verbreitet und der Salzgehalt erreicht dort Werte von zumindest einigen Millionen Tonnen.

B) Der Einfluss der Ölfeldwässer auf die chemische Zusammensetzung der Eruptivgesteine

Im Hinblick auf dieses Problem wurden in der Tschechoslowakei zwei Gebiete studiert, u. zw. die jungen Eruptivgesteine Südostmährens sowie der Umgebung von Mladá Boleslav und Pardubice in Böhmen.

Chemische Analysen der Eruptivgesteine Südostmährens sind schon aus dem Jahr 1858 bekannt; die neuesten Analysen wurden 1954 im geochemischen Laboratorium der Universität in Brünn durchgeführt. Es zeigte sich, dass die allgemein für Andesite gehaltenen Gesteine ausserordentlich reich an Alkalien, vor allem an Natrium, sind. Der Na₂O-Gehalt liegt zwischen 7,69—5,59%. Die Alkalität der Gesteine kommt aber in deren mikroskopisch feststellbarer Zusammensetzung nicht zum Ausdruck. Auf Grund der geochemischen Untersuchungen der Gesteine konnte die Schlussfolgerung gezogen werden, dass unbestimmbare Minerale der Grundmasse die Träger der Alkalität sind, welche Feststellung sehr wichtige Folgen hat. Es ist allgemein bekannt, dass das Magma bei der Differenzierung mit fortschreitender Kristallisation ständig saurer wird. Bei den Effusivgesteinen ist die Grundmasse im allgemeinen saurer als die Einsprenglinge, und der nicht auskristallisierte Rückstand (die als vulkanisches Glas erstarrten Stoffe) enthält einen bedeutenden Anteil von SiO₂.

In den Gesteinen Südostmährens wurde festgestellt, dass die Grundmasse arm an SiO₂ ist, so dass sie dank dem Vorhandensein grosser Mengen von Na schliesslich alkalischen Charakter annimmt. Diese Tatsache ist schwer durch Differentiation zu erklären, viel wahrscheinlicher wäre die sekundäre Zufuhr von bedeutenden Na-Mengen in das Gestein. Die primäre Alkalität ist auch vom geologischen Standpunkt aus problematisch.

Allgemein wird angenommen, dass zur Differentiation der extrem alkalischen Gesteine tektonische Ruhe nötig ist. Deshalb sind die alkalischen Gesteine für die nicht orogenen Gebiete charakteristisch, die subatlantischen Gesteine dagegen für die Faltungsgebiete. Die tschechoslowakischen Basalte und Andesite treten in ausgesprochen orogenen Gebieten auf, bei ihnen ist daher nicht mit ruhiger Entwicklung zu rechnen. Den Si-Defizit und Na-Überschuss kann man nur schwer durch Assimilation der Tiefengesteine (die zur Oberfläche beförderten Xenolithe sind pazifizisch) oder Sedimentgesteine aus dem Flysch usw. erklären. In diesem Fall würde sich der Säuregrad des Magmas durch die Assimilation der quarzhaltigen Sandsteine erhöhen.

Eine Erklärung hierfür gibt uns die geochemische Position dieser Gesteine. Die abgelagerten Gesteine des genannten Gebietes sind ölführend (unweit treten die schon erwähnten Quellen von Bad Luhačovice zutage). Wir nehmen an, dass das Magma, das in die ölführenden Schichten gelangte, hier mit den Ölfeldwässern reagierte, die noch heute bis 5000 mg/l Na enthalten. Die Wässer bildeten in den Gesteinen Zonen mit starken Reduktionsbedingungen, welche die Kristallisation so beeinflussen konnten, dass nicht Ferrisilikate, sondern weiterhin Ferrosilikate, d. h. dunkle Minerale, gebildet wurden, die wir aus den mikroskopischen Untersuchungen der Grundmasse kennen (vgl. SZÁDECZKY-KARDOSS [45]).

In Verbindung mit den Eruptivgesteinen Südostmährens muss die bemerkenswerte Anreicherung der natriumbikarbonatischen Mineralwässer durch Bor erwähnt werden, die gleichfalls in den Quellen von Luhačovice zu beobachten ist: Die Ölfeldwässer des mährischen Neogens enthalten durchschnittlich 100 mg HBO_2 in 1 Liter Wasser, ausnahmsweise wurden bis 200 mg/l festgestellt, während aber die Mineralwässer von Luhačovice in einigen Fällen bis 400 mg HBO_2 in 1 Liter Wasser enthalten. Dieser Umstand kann nur mit der Anreicherung der natriumbikarbonatischen Wässer durch das Bor der Gesteine geklärt werden, fraglich bleibt allerdings, welches eigentlich das Muttergestein des Bors ist. Sehr annehmbar erscheint die Ansicht, dass die stark durch Natron angereicherten Andesite auch das Bor aus den natriumkalziumchloridischen Grundwässern aufgenommen haben, die wahrscheinlich unter der Zone der natriumbikarbonatischen Wässer vorhanden sind. Für die erwähnte interessante Anomalie im Chemismus der Gesteine gibt es wohl kaum eine andere Erklärung. Beide Tatsachen bestätigen aber die Möglichkeit der Entstehung der sog. »hydrothermalen« Erze und Minerale, so wie sie in Absatz III beschrieben wurde.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass man bei genaueren Untersuchungen der Gesteine noch weitere Anomalien entdecken wird.

² PACÁK, O.: Chemická povaha čedičových vyvěřelin na území speciální mapy I., Mladá Boleslav. Sborník SÚG, Praha 1952.

Eine ähnliche Na-Zufuhr in die Gesteine beschreibt PACÁK² bei den Eruptivgesteinen von Mladá Boleslav und Pardubice in Böhmen. Er nimmt an, dass die Zufuhr des Natriums in die Gesteine durch jene Wässer erfolgt, die die Alkalien aus den Sedimentgesteinen ausgelaugt haben. Leider aber prüfte PACÁK nicht die chemischen Analysen der Mineralwässer aus der Böhmisches Kreideformation. Wie bereits erwähnt, sind die Wässer der Böhmisches Kreide natriumbikarbonatisch und enthalten daher beträchtliche Quanten von Na. Auch in diesem Fall ist es sehr wahrscheinlich, dass die Anreicherung der Eruptivgesteine durch Alkalien sekundär erfolgte, u. zw. beim Eindringen des Magmas in die wasserführenden Gesteine, hier also in die natriumbikarbonatische Zone. In einigen Eruptivgesteinen Böhmens wurden verkohlte organische Rückstände und Asphalt gefunden, was diese Ansicht bestätigt.

BIBLIOGRAPHIE

1. AHLFELD, F.: Über die Bildung von Schwefellagerstätten. *Chemie der Erde*, **1933/34**.
2. ALLEN, E. T., GRENSHAW, S. H. u. a.: The mineral sulphides of iron. *Amer. Jour. Sci.* **33**, 1912.
3. ANDRUSOV, N.: Guide des Excursions du VII. Congrès International. 29. 1891.
4. BADER, E.: Vanadium in organogenen Sedimenten. *Zentralbl. f. Min., Geol. u. Pal.*, **1937**, A.
5. BAIN, H. F.: The lead and zinc deposits of the Ozarc Region. *Trans. Am. Ins. Min. Met.* **22**. 1892.
6. BASTIN, E. S.: The problem of the natural reduction of sulphates. *Bull. Amer. Assoc. of Petrol. Geol.*, **10**, 12. 1926.
7. BERG, G.: Die Bildung von Schwefel in Gips. *Zeitschr. prakt. Geol.*, **1917**.
8. BEYERINCK, M. W.: Über Spirillum desulfuricans als Ursache von Sulphat-Reduktion. *Zentralbl. f. prakt. Bakt., Abt. II*, **1**, 1895.
9. CISSARZ, A. und MORITZ, H.: Untersuchungen über die Metallverteilung in Mansfelder Hochofenprodukten u. ihre geochemische Bedeutung. *Metallwirtschaft*, **12**, 1933.
10. CLARKE, F. W.: The data of geochemistry. Washington 1924.
11. DELDEN, A.: Beitrag zur Kenntnis der Sulphatreduktion durch Bakterien. *Zentralbl. f. Bakt., Abt. II*, **11**, 1903—1904.
12. ELLION, L.: A thermophylic sulphate-reducing bacterium. *Zentralbl. f. Bakt., Abt. II*, **63**, 1924—1925.
13. FERSMAN, A. E.: Geochemische Migration der Elemente; Teil II., Halle 1930.
14. GAHL, R. und ANDERSON, B.: Sulphate-reducing bacteria in oil-field waters of California. *Zentralbl. f. Bakt.*, **1928**.
15. GERMANOW, A. I.: О возможном участии подземных вод в гидротермальном рудообразовании. *Isw. Akad. Nauk SSSR, ser. geol.* **1953**, No. 6.
16. GINSBURG-KARAGIČEVA, T. K.: Microflora of oil waters and oil-bearing formations and biochem. processes caused by it. *Bull. Amer. Assoc. of Petrol. Geol.* **17**, 1933.
17. GINSBURG-KARAGIČEVA, T. L. und RODIONOVA, K.: Beitrag zur Kenntnis der im Tiefseeschlamm stattfindenden biochem. Prozesse. *Biochem. Ztg.* **5**, 1935.
18. GOTT, G. B. und HILL, J. V.: Radioactivity in some oil fields of Southeastern Kansas. *US Geol. Survey Bull.*, **988**, E. 1953.
19. HENSEL, J. u. a.: Balneografia Slovenska. SAV Bratislava 1951.
20. HÖFER, H.: Das Erdöl u. seine Verwandten. 1912.
21. HUNT, W.: The origin of the sulphur deposits of Sicily. *Econ. Geol.*, **1915**.
22. ISAČENKO, B.: Sur la fermentation Sulfhydrique dans la Mer Noire. *Compt. Rend. (Paris)*, **178**, 1924.
23. JENNEY, W. P.: The chemistry of ore deposition. *Trans. Amer. Inst. Min. Eng.*, **33**, 1903.
24. KALIZKI, K.: Нефтяное месторождение Шор-Су и Каннис-Баши. *Geol. Kom Leningrad* 1915.

25. LEUTWEIN, F.: Geochemische Untersuchungen an Alaun u. Kieselschiefern Thüringens. Archiv f. Lagerstättenforschung. H. 82, 1951.
26. LINDTROP, N. T.: Нефтяные воды района Новый Грозный. Neft. Chosj. 6, 1925.
27. LINDTROP, N. T.: Outline of water problems in the New Groznyj Oil Field, Russia. Bull. Amer. Assoc. of Petrol. Geol., 11, 1927.
28. MEYER, L.: Chemische Untersuchung der Thermen zu Landeck usw. J. prakt. Chem., 91, 1864.
29. MICHLE, O.: Wie alt ist der Karlsbader Sprudel? Schlägel u. Eisen, 1937.
30. MILLS, R. A. and WELLS, R. C.: The evaporation and concentration of waters associates with petroleum and natural gas. US Geol. Surv. Bull., 693, 1919.
31. MURRAY, J. and IRVIN, R.: On the chemical changes which take place in the composition of water associated with blue mud on the floor of the Ocean. Trans. Royal Soc. Edinb. 37, 1895.
32. OWTSCHINNIKOW, A. M.: Минеральные воды. Moskau—Leningrad 1947.
33. RANKAMA, K., and SAHAMA, TH.: Geochemistry. Chicago 1950.
34. RENICK, B. C.: Some geochemical relations of Ground water and associated Gas in the Lance Formation, Montana., Jour. Geol. 1924.
35. ROGERS, G. S.: The Sunset-Midway oil-field, Calif. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 117. 1919.
36. SAUKOW, A. A.: Геохимия ртути. Moskau, 1946.
37. SAUKOW A. A. Геохимия. Moskau 1951.
38. SEKANINA, J.: Moravská sira a nerosty s ní sdružené. Zpr. kom. na přír. věd. průzkum Moravy, odd. mineralog., č. 6, Brno. 1935.
39. SCHNABEL, E.: Geologie Moravy I., Praha 1928.
40. SIEBENTHAL, C. F.: Origin of the zinc and lead deposits of the Joplin Region. US Geol. Surv. Bull., 606, 1915.
41. STOČES, B.: Nerostné suroviny, I.—II. Ostrava 1947.
42. STUTZER, O.: Die wichtigsten Lagerstätten der Nicht-Erze. 1911.
43. SULIN, V. A.: Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. Moskau 1946.
44. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Die Haupttypen des artesischen Wassers der Ungarischen Grossen Tieflene. Hidrologiai Közlöny, 1941.
45. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Die Migration der chemischen Elemente. Acta Geologica Acad. Sci. Hungaricae, 2, 1953.
46. THIELE, G. A.: Experiments bearing on the biochemical reduction of sulphate waters. Econ. Geol. 25, 1930.
47. TREIBS, A.: Über das Vorkommen von Chlorophyllderivaten in einem Ölschiefer aus der oberen Trias (II. Mitt.). Ann. Chem., 509, Berlin 1934.
48. TREIBS, A.: Chlorophyll- u. Häminderivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Erdwachsen u. Asphalten (III. Mitt.), Ann. Chem., 510. Berlin. 1934.
49. TREIBS, A.: Chlorophyll- u. Häminderivate im bituminösen Gesteinen, Erdölen, Kohlen, Phosporiten (IV. Mitt.). Ann. Chem., 517, Berlin. 1937.
50. UKLONSKY, A. C.: Месторождение Шоп—Cy. Taschkent 1928.
51. USINSKY, N. G.: The problem of origin of sulphurated hydrogen on the coast of the Caspian Sea. Azerb. Neft. Chosj., 1926.
52. VINOGRADOV, A. P.: Biogeochemical research in the SSSR. Nature, 1951.
53. ZÝKA, V.: Hydrogeochemische Zonen in Mitteleuropa; Acta Geologica. 4, 1957.
54. ZÝKA, V.: Geochemie minerálních vod v oblasti Šařarikovo—Lučenec—Levice. Geolog. zprávy, Slov. Akad. vied. Bratislava 1955.
55. ZÝKA, V. und IURÁNEK, J.: Příspěvek ke geochemii minerálních vod záp. a severozáp. části Prešovského kraje. Práce VÚN. Praha 1956.
56. ZÝKA, V.: Kritický pohled na stávající názory na vznik západočeských žrůdel mineralních vod. Časopis VSB, Ostrava 1957.

ROLE OF OIL FIELD WATERS IN THE ACCUMULATION AND DISTRIBUTION OF CHEMICAL ELEMENTS

V. ZYKA

Abstract

The waters of oil fields are a rather important geochemical factor. Their reducing environment as well as their peculiar properties implied the accumulation of enormous quantities of various substances. It could be ascertained that the role of oil field waters in the accumulation and distribution of various chemical elements is considerably more important than it was presumed up to now. Their existence in itself is characterized by the accumulation of

a considerable quantity of elements, e. g. Na, K, Cl, Br, J, B, Sr, Ra, U, V etc. The reducing medium of oil field waters brought about the accumulation of pyrite in the surrounding rocks. It is most likely that it was the hydrogen sulfide of the oil field waters that in many cases brought about the formation of polymetallic ore deposits, considered up to now as having a hydrothermal origin. The same can be contended also in connection with many deposits of sedimentary ores. The igneous rocks, conspicuous among the others by their high content of alkali elements, in some cases may have obtained the bulk of their alkali elements from the oil waters. This refers above all to sodium. The mixing of oil waters of the sodium bicarbonate type with waters containing calcium sulfate in many countries of Central Europe brought about the formation of enormous masses of travertine.

Under adequate climatic conditions migrating oil waters deposited in the vicinity of the superficial layers of rocks rich in calcium sulfate large quantities of sodium sulfate.

The overwhelming majority of the known sulfur deposits owes its origin to the processes of the biogenic reduction of sulfates, taking place in oil waters.

Consequently from the waters in question there are produced iodine, bromine and several other constituents of oil waters; from the raw materials, the deposits of which were formed directly by oil field waters, there are produced sulfur and other constituents. Sodium sulfate, deposited by waters in the sedimentary rocks, is not exploited, instead of it in such occurrences there are produced so-called bitter or Glauber salt waters. The possibility is not excluded that many ore deposits exploited at present in a certain sense also represent products of the oil field waters.

РОЛЬ НЕФТЯНЫХ ВОД В ПРОЦЕССАХ АККУМУЛЯЦИИ И РАССЕЯНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В. ЗЫКА

Резюме

Нефтяные воды являются прекрасным геологическим фактором. Своей восстановительной средой, равно как и своими свойствами они вызвали накопление громадного количества различных материалов. Оказывается, что значение нефтяных вод в процессах аккумуляции и рассеянии химических элементов гораздо больше, чем полагалось до сих пор. Одно лишь существование нефтяных вод отличается накоплением целого ряда элементов, в том числе Na, K, Cl, J, Br, B, V, Ra, U, Sr и др. Сильно восстановительная среда нефтяных вод вызвала накопление пирита в окружающих горных породах. Сероводород нефтяных вод был, по всей вероятности, в ряде случаев причиной возникновения полиметаллических месторождений руд, у которых до сих пор предполагалось гидротермальное происхождение. Это же самое можно утверждать и о многих месторождениях осадочных руд. Богатые щелоческими элементами изверженные горные породы могли, в свою очередь, в некоторых случаях принять большинство щелоческих элементов из нефтяных вод. Это касается в первую очередь натрия. Смешение нефтяных вод натриево-бикарбонатного типа с кальциево-сульфатными водами привело в многих государствах средней Европы и в других местах к созданию громадных масс травертина.

При подходящих климатических условиях мигрирующие нефтяные воды вблизи поверхностных слоев горных пород, богатых сернистым кальцием, осадили громадные массы сернистого натрия.

Подавляющее большинство известных в настоящее время залежей серы обязано своим существованием процессам биогенной редукции сульфатов, происходящей в нефтяных водах.

Следовательно, предмет промышленной добычи составляют: иод, бром и другие составные части нефтяных вод; из сырья, возникновение залежей которого непосредственно обусловлено нефтяными водами посредством травертинов, — сера и т. п. Сернистый натрий, осаждаемый водами в осадочных горных породах, не добывается, но зато в этих местах добываются т. н. горькие или глауберовые воды. Не исключается и возможность, что многие добываемые рудные залежи в известном смысле слова представляют собой также продукт нефтяных вод.

The *Acta Geologica* publish papers on geological and relative subjects in English, German, French and Russian.

The *Acta Geologica* appear in parts of various size, making up one volume yearly.

Manuscripts should be addressed to :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors and publishers should be sent to the same address.

The rate subscription to the *Acta Geologica* is 110 forints a volume. Orders may be placed with "Kultura" Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

Les *Acta Geologica* paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient des travaux du domaine des sciences géologiques.

Les *Acta Geologica* sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en un volume par an.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction à l'adresse suivante :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement annuel est 110 forints.

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultura» (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Geologica*» публикует научные статьи из области геологических наук на русском, немецком, английском и французском языках.

«*Acta Geologica*» выходит отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют ежегодно один том.

Предназначенные для публикации рукописи следует направлять по адресу :

Acta Geologica, Budapest 62. Postafiók 440.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции и администрации.

Подписная цена «*Acta Geologica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «Kultura» (Budapest, VI., Népköztársaság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

INDEX

MINERALOGIA — PETROGRAPHIA — GEOCHIMIA

- BÁRDÓSSY, GY.: The Geochemistry of Hungarian Bauxites, Part II. — Geochemie der ungarischen Bauxite II. — Геохимия бокситов Венгрии. Часть II. 255
- FÖLDVÁRI, A.: "Hydroaerolitic" Rocks in the Quaternary Deposits of Hungary — Hydroaerolische Gesteine im ungarischen Quartär — Гидроаэролитические горные породы в четвертичных отложениях Венгрии 287
- GRASSELLY, GY.: Die Veränderlichkeit der Komplex-Anionenpotentiale in anisodesmischen und mesodesmischen Strukturen — Variability of the Complex Anionic Potential in Anisodesmic and Mesodesmic Structures — Изменчивость комплексного анионного потенциала в анизодесмических и мезодесмических структурах 293
- KLIBURSZKY, B.: Die physikalischen Grundlagen der geochemischen Potentialberechnung — Physical Bases of the Geochemical Potential Computations — Физические основы вычисления геохимического потенциала 313
- KRIVÁN, P.: Tundrenerscheinungen mit Eislin sen und Eisblättrigkeit in Ungarn — Tundra Phenomena with Ice Lenses and Ice Foliation in Hungary — Тундровые явления с линзами и полосами льда в Венгрии 323
- OVCHINNIKOV, L. N.: Experimental Study of the Processes of Ore Genesis — Experimentale Untersuchung der Erzbildungsprozesse — Экспериментальное изучение процессов рудообразования 337
- SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Hydrated Ionic Radii and Hydrothermal Ore Genesis from the Point of View of the Geochemical Potentials 351
- SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Bemerkungen zu einer Arbeit von F. Leutwein und K. Doerffel — Comments on a Paper by F. Leutwein and K. Doerffel — Примечания к одной из работ Ф. Лейтвейна и К. Дёрффеля 359
- VENDEL, M.: Die Substituierbarkeit der Ionen und Atome von geochemischem Gesichtspunkte aus, II. — The Replaceability of Ions and Atoms from the Geochemical Point of View, Part II. — Замещаемость ионов и атомов с точки зрения геохимии, II. 381
- ZYKA, V.: Die Rolle der Ölfeldwässer bei der Akkumulation und Verteilung der chemischen Elemente — Role of Oil Field Waters in the Accumulation and Distribution of Chemical Elements — Роль нефтяных вод в процессах аккумуляции и рассеяния химических элементов 435